République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique



UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département du génie des procèdes et de l'environnent

Option Génie des Matériaux

Mémoire de fin d'étude Pour obtenir le diplôme de master en Génie des procédés

ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELASTIQUES DU MATERIAU PHASE MAX Cr_2AlC

Réalisépar: Melle Bourega Hiba

Encadrépar: Pr. Krea Mohamed

Année universitaire 2020 /2021

Remerciement

Grâce à Dieu le tout puissant et le miséricordieux, je le remercie je tiens à remercier mon encadreur Mr Krea Mohamed, pour sa patience sa disponibilité, orientation, aide et conseille.

Je remercie infiniment toutes mes enseignantes et enseignants qui ment énormément appris lors de ma formation, depuis mon arrivée à l'université de Médéa, j'ai eu une très très belle expérience si c'était à refaire je le referai, ainsi à tout le personnel de l'université et un spécial remerciement à Madame le chef de département Madame Ferhat.

Je remercie infiniment madame Khaladi Razika et madame Maachou Hamida.

Un grand merci à mon enseignante madame Bensassia de l'université de Blida à madame Turckmen.M et Turckmen.N, merci à tous mes professeurs qui ont laissé leur empreinte sur moi.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes chers parents, qui ont toujours été là à m'appeler dans toutes les circonstances, à m'aider à aller de l'avant et m'encourager pour tenir ma route vers la réussite, je remercie mes frères : Abdelraouf, Abdelouadoud, abdeldjalil et ma sœur Rayane, mes belles sœurs Maha et Imene, ma cousine Chaima et tous les membres de ma famille d'avoir été là présent à mes côtés à m'encourager.

Un spécial merci à mes amies Asma, Hadjer, Hinene et Safa.

Tableau des matières :

Introduction : 1
I LES PHASES MAX ET LES MXENES : 3
I.1 Les phases MAX : 3
I.1.1 Généralités sur les phases MAX : 3
I.1.2 Historique des Phases MAX : 4
I.1.3 Liaisons atomiques dans les phases MAX : 4
I.1.4 Structure cristalline des phases MAX : 5
I.1.5 Défauts cristallins dans les phases MAX : 7
I.1.6 La synthèse des phases MAX : 8
I.1.7 Les propriétés des phases MAX : 11
I.1.8 Utilisation des phases MAX : 11
I.2 Des phases MAX aux MXenes : 15
I.2.1 Historique des MXenes: 15
I.2.2 Généralité sur les MXenes: 15
I.2.3 Synthèse des MXenes: 16
I.2.4 Propriétés des MXenes: 18
I.2.5 Applications des MXenes: 19
II PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES : 21
II.1 Propriétés élastiques : 23
II.1.1 Elasticité linéaire : 23
II.1.2 Tenseur de contrainte : 24
II.1.3 Tenseur de déformation : 26
II.1.4 Tenseur d'élasticité (rigidité) : 26
II.2 Déformations locales (strains) : 27
II.3 Propriétés mécaniques pour les structures hexagonales à pression nulle : 29
II.4 Comportement mécanique des matériaux - Relation entre la contrainte et la déformation : 30
II.4.1 Contrainte/déformation technique (Engineering strain/stress) : 30
II.4.2 Contrainte/déformation logarithmique (ou vraie) (True strain/stress) : 31
II.5 Approche théorique : 31
II.6 Approche ab-initio de cacul des propriétés élastiques du matériau : 32

II.6.1 Approche de la fonctionnelle de la densité périodique DFT :.....32
II.6.2 Fonctionnelles d'échange et de corrélation :.....34
II.6.3 Approximation de la densité locale (LDA) :.....34
II.6.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) :.....34
II.6.5 Présentation du code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) : 35
II.7 Etude DFT des phases MAX :.....35
II.7.1 Étude de la théorie fonctionnelle de densité des Phases MAX :.....35
III ETUDE DES PROPRIETES ELASTIQUESDES DU MATETIAU PHASES MAX Cr_2AlC :.....37
III.1 Description de la structure cristalline du matériau phase MAX Cr_2AlC :.....37
III.2 Optimisation géométrique de la structure :.....42
III.3 Calcul des tenseurs l'élasticité :.....45
III.4 Augmentation de la taille de la supercellule :.....47
III.5 Effet de la variation de la pression sur les propriétés élastiques du Cr_2AlC :.....48
III.5.1 Variation des propriétés structurales :.....49
III.5.2 Etude de la variation des tenseurs d'élasticités du SC1 :.....51
III.5.3 Effet de la variation de la pression sur les propriétés élastique Cr2AlC de SC1 :...54
III.5.4 Etude de la ductilité du cristal Cr_2AlC pour SC1 :.....56
III.6 Effet de la taille de la supercellule sur les propriétés du matériau phase MAX Cr_2AlC : 57
III.6.1 Effet de la taille de la supercellule sur les tenseurs d'élasticités lors de la compression : 57
III.6.2 Effet de la taille de la supercellule sur les propriétés élastiques à la compression : 59
IV CONCLUSION GENERALE :.....61

Table des figures:

Figure I-1: résumé des éléments M A X sur une partie du tableau périodique [] 3
Figure I-2: Cellules unitaires de phase MAX : a) 211, b) 312 et c) 413 phases [1]..... 5
Figure I-3 Photographies et images MEB de la réaction et synthèse à l'état solide pour 500g de Cr2AlC blindée de sel fondu [3]. 9
Figure I-4: (A), échantillons denses de Cr2AlC de 100 et 45 mm de diamètre frittés par SPS, (B) schéma d'approche du lit de carbone SPS pour formés le complexe aggloméré, et (c) Roue Ti2AlC très dense (98,2 %) frittée à l'aide de l'approche à lit de carbone SPS [3]..... 10
Figure I-5 Tableau périodique montrant les éléments dans les phases MAX et les MXenes [5]16
Figure I-6 Procédé de synthèse de feuillets uniques de MXenes [5]. 17
Figure I-7 Schéma des deux mécanismes d'oxydation. Reproduit avec la permission de []... 19
Figure II-1 représentation des tenseurs des contraintes 24
Figure II-2 représentation du changement de positions lors d'une déformation..... 28
Figure II-3: Graphique de la contrainte en fonction de la déformation [5]..... 31
Figure III-1 : (a) Maille élémentaire, (b) conventionnelle de la structure hexagonale compacte (HC)..... 38
Figure III-2 : Maille élémentaire de la structure cristalline du Cr_2AlC visualisé par Materials studio. 38
Figure III-3 : Ouverture du logiciel Marerials Studio. 39
Figure III-4 : Sélection du fichier cif à utiliser..... 40
Figure III-5 : Visualisation des paramètres de la maille. 40
Figure III-6 : (a) affichage de la symétrie, (b) du groupe de symétrie, (c) et des opérations de symétrie. 41
Figure III-7 : (a) ouverture du code CASTEP, (b), (c), (d) et (e) les paramètres modifiés avant l'optimisation. 43
Figure III-8 : Optimisation en cours..... 44
Figure III-9 : fin de l'optimisation. 44
Figure III-10 : (a) choisir l'option calcul avec le code CASTEP, (b) sélectionné l'élément optimisé, (c) choisir la tâche du calcul des propriétés élastiques. 45
Figure III-11 : Lancement du calcul..... 46
Figure III-12 : Les résultats du calcul. 46
Figure III-13 : (a) construction de la supercellule, (b) modification des dimensions de la cellule. 47
Figure III-14 : Modèle de supercellule employé dans les calculs des propriétés structurales et élastiques. A) Maille 1*1*1, b) maile 3*3*3, c) maille 6*6*6. 48
Figure III-15 : (a), (b) variation des constantes du réseau a et c en fonction de la pression, (c) variation du rapport a/c en fonction de la pression, (c) variation du volume en fonction de la pression pour le C1..... 50
Figure III-16 : Evolution des constantes élastiques en fonction de la pression pour SC1 à différentes pressions. 53

Figure III-17 : Représentation graphique de la variation des propriétés élastique en fonction de la pression pour le SC1. 55
Figure III-18 : Représentation du rapport β/G. 56
Figure III-19 : Représentations des tenseurs d'élasticité pour les trois supercellules. 58
Figure III-20 : représentation des propriétés élastiqués en fonction de la pression des trois supercellules. 60

Table des tableaux:

Tableau I-1: Les Phases MAX connues actuellement [1] : 5
Tableau I-2Conditions d'obtention de différents MXenes par traitement HF. 17
Tableau II-1:Les propriétés élastiqués des phases MAX [1]. 23
Tableau II-2: Le nombre de constants élastiques en fonction de la structure cristalline 27
Tableau III-1 : évolution des paramètres de maille de la structure Cr_2AlC en fonction de la pression..... 49
Tableau III-2 : Les tenseurs de contrainte pour SC1..... 51
Tableau III-3 Valeurs des tenseurs de contrainte pour SC1..... 52
Tableau III-4 : comportement des propriétés élastiques à la compression pour SC1.....54
Tableau III-5 valeurs de tenseurs d'élasticités pour la supercellule SC2..... 57
Tableau III-6 Valeurs de tenseurs de contrainte pour le SC3 57
Tableau III-7 Variation des propriétés élastique en fonction du changement de la pression pour SC2..... 59
Tableau III-8 Variation des propriétés élastique en fonction du changement de la pression pour SC3..... 59

Introduction :

Dans le but de l'amélioration des propriétés mécaniques ,optiques ,électroniques, thermique et autres les chercheurs ont créé et synthétiser de nouveaux élément avec des paramètres contrôler selon le besoin et les utilisations .Ces éléments sont appelés les phases MAX dans les années 1960 l'équipe de Hans Nowotny à fait les premières découvertes révolutionnaire de ces derniers , les phases max sont des carbures et des nitrures, ils ont la singularité de posséder les caractéristiques métallique et céramique ,en même temps. Ce qui fait que ce sont des matériaux avec des propriétés très inhabituel, et cela provient de leurs structures en nano couches. Ils peuvent être utilisé dans beaucoup de domaines. C'est jusqu'aux année 1990 que les chercheurs se sont intéressés plus sérieusement à ces matériaux, à travers les travaux menés par Barsoum et El-Raghy de l'Université Drexel (Philadelphie, USA). Par la suite, en 2011 Naguib et al a découvert de nouveaux matériaux 2D, possèdent eux aussi des propriétés diverses que beaucoup d'autres matériaux ne pouvant assurer.

On a porté notre attention pour le matériau phase MAX Cr2AlC pour d'exploité dans le domaine environnemental grâce à ses propriétés d'adsorptions. Notre recherche nous dira d'avantages sur son comportement dans les milieux agressifs mécaniquement.

Ce travail est devisé en deux chapitres, le premier chapitre comporte la partie théorique ou on va connaître ce que c'est que les phases MAX, leur structure cristalline et liaisons, on étudiera par la suite leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés (principalement mécanique), et leurs utilisations, cette partie-là nous aidera à nous familiariser avec le consente des phases MAX, et de pouvoir décrire et connaitre le matériau Cr_2AlC.

Le deuxième chapitre repose sur les résultats des calculs obtenus à l'aide du logiciel Matériels Studio on va réaliser une étude sur un matériau phase MAX Cr_2AlC, le comportement de ce dernier lors de la compression, ainsi que ses propriétés mécaniques. Le travail sera effectué pour des supercellules de nombre de mailles diffèrent, a des pressions variées pour savoir l'influence de la compression, pour une supercellule simple avec une seule maille dans les axes x, y et z, les résultats seront comparés aux supercellules de trois et de six mailles afin de connaitre si la dimension du matériau influencera sur les propriétés élastiques de notre matériau et par la suite sur son application.

Nous allons d'abord connaitre comment marche ce logiciel, mais surtout comment réalisé les calculs qui nous intéressent, à savoir les tenseurs de contraintes, propriétés élastiques et d'autre informations sur le matériau. A la fin les résultats obtenus seront réorganisés et classés pour être traduits.

Enfin, nous allons tirés les conclusions de cette étude, pour pouvoir se faire une idée plus précise de la nature du matériau phase MAX Cr_2AlC, et déterminer les bornes d'exploitations possible, les limites de déformations et changement de comportements.

Partie théorique

I LES PHASES MAX ET LES MXENES :

I.1 Les phases MAX :

I.1.1 Généralités sur les phases MAX :

1. Définition :

Les phases MAX sont des carbures et nitrures ternaires qui associent remarquablement des propriétés typiques à la fois des métaux et des céramiques. Ils ont une bonne conductivité thermique et électrique, une usinabilité, ainsi qu'une tolérance à l'endommagement et une résistance à l'oxydation à haute température [1].

Les phases MAX doivent leur nom à leur composition chimique. Ils ont la formule générale Mn + 1AXn (où n = 1, 2 ou 3) [2] :

M est un métal de transition des groupes IIIB à VIB (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Hf, Ta…)

A est un élément des groupes IIIA à VIA, (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn…)

X est soit l'azote, et on aura un nitrure, soit le carbone et on aura un carbure. Selon la valeur de n, les étages MAX sont appelés étages 211 (n = 1), 312 (n = 2) et 413 (n = 3).

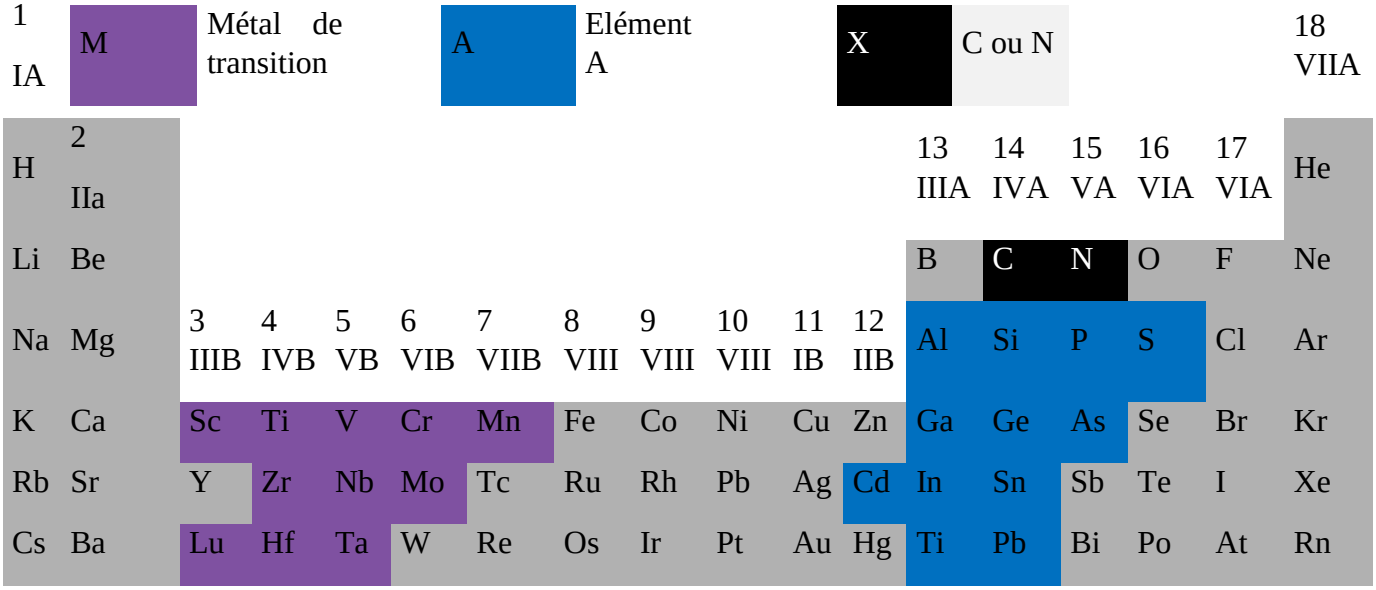


Figure I-1: résumé des éléments M A X sur une partie du tableau périodique [2]

I.1.2 Historique des Phases MAX :

Vers les années 60', L'équipe de Hans Nowotny a découvert plus de 30 nouvelles phases de carbures et de nitrures, appelées phases H. Malgré les réalisations remarquables, ces phases sont restées totalement inexplorées jusque dans les années 1990. Durant cette période, Barsoum et El-Raghy de l'Université Drexel (Philadelphie, USA) [2] ont réussi la synthèse à grande échelle de composants Ti_3SiC_2 de matériaux monophasiques. Les travaux préliminaires qu'ils ont effectués ont montré que ce matériau Possède une combinaison unique de performances : il a une combinaison typique des matériaux métalliques aux matériaux céramiques. Par conséquent, comme les métaux, ils possèdent une conductivité électrique et thermique élevée, il peut être traité avec des outils traditionnels à température ambiante. Ils ont également une forte résistance à l'oxydation et ont la même faible densité et la même rigidité élevée que la céramique. Plus tard, la même équipe a découvert la phase Ti_4AlN_3.

Clairement, cette phase a la même structure de base que la phase Ti_3SiC_2, elle est similaire. Plus généralement, il a été montré qu'il y avait un grand nombre de phases avec de différents composants chimiques avec les mêmes propriétés.

De nombreuses autres phases MAX ont été synthétisées et des propriétés très inhabituelles ont été révélées, conduisant à des recherches plus fondamentales. Ces propriétés étonnantes proviennent de structures en couches (matériaux nano-couches).

La combinaison de la phase MAX et de la liaison M-X (métal covalent ionique), elles sont généralement plus fortes que la liaison M-A. Ces caractéristiques extraordinaires faites-en un matériau à fort potentiel d'application, même si leur application actuelle reste encore limitée (éléments chauffants, contacts électriques).

On sait maintenant que près de 70 phases MAX ont été synthétisées elles Existent généralement sous forme de bloc grâce à la technologie de la métallurgie des poudres, dans de nombreux cas, il existe sous la forme d'un film mince. Ces phases MAX connues généralement classées selon la stœchiométrie (correspondant respectivement à 211, 312 et 413) En n = 1, 2 et 3) et les configurations électroniques de valence des éléments M et A ; comme indiqué dans le tableau I.1.

I.1.3 Liaisons atomiques dans les phases MAX :

Actuellement, les chercheurs consacrent beaucoup d'efforts à la modélisation théorique des phases MAX. Un peu comme les phases MX, la liaison dans les phases MAX est une combinaison de métal, covalente et ionique. Les conclusions suivantes des travaux théoriques méritent d'être soulignées :

a) Comme dans les composés MX, il y a un fort chevauchement entre les niveaux p des éléments X et les niveaux d des atomes M, conduisant à de fortes liaisons covalentes comparables à celles des MX.

b) La densité des états au niveau de Fermi, N(EF) - comme dans certains binaires MX, mais notamment pas Tic - est substantiel.

c) Les orbitales p des atomes A chevauchent les orbitales d de la M atomes.
d) Les états électroniques au niveau de Fermi sont principalement des orbitales d-d M.

e) Dans les phases M2AlC, il y a un transfert net de charge des atomes A vers les atomes X. En raison des similitudes de structure et de liaison atomique entre le MAX et leur correspondant MX, ces phases partagent de nombreux attributs et propriétés communs. Par exemple les deux sont des conducteurs en forme de métal et rigides. Leurs propriétés mécaniques, cependant, ne pourraient pas être plus différentes. Certaines des phases MX sont parmi les solides les plus durs connus. Ils sont également cassants, non façonnables, et sensibles au choc thermique. En forte contradiction, comme il est indiqué ici, les phases MAX sont assez tolérantes aux dommages, résistantes aux chocs thermiques, et le plus facilement usinable. Enfin, les analyses Raman pour les phases MAX ont été déchiffrées, et sont pour la plupart en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Ainsi, il existe deux types de vibrations : modes de cisaillement de faible énergie (<300 cm−1) (le long de la direction a) impliquant les atomes A et M et modes de plus haute énergie impliquant des vibrations le long de l'axe c impliquant les atomes X. Ces faibles énergies des modes sont une manifestation de la faiblesse des liaisons M-A en cisaillement par rapport au M-X.

I.1.4 Structure cristalline des phases MAX :

Le système cristallin de l'hexagonal max est devisé en deux groupes ponctuels

Tableau I 1: Les Phases MAX connues actuellement [1] : le

Tableau I 1 ci-dessous résume la liste des phases max découvertes, il existe 50 M2AX ou 211 Phases et 5 M3AX ou 312 Phases : Ti3SC2, Ti3GeC, Ti3AlC2, Ti3SnC2, et Ta3AlC2. Le nombre des Phases M4AX3 ou 413 a augmenté depuis que la structure a été stabilisée en Ti3AlN4. Les 413 Phases ont récemment été découvertes Ta4AlC3, Nb4AlC3, et V4AlC3−x. Les éléments du groupe A sont généralement IIIA et IVA le plus [(i.e., groups 13 to 16) ; le plus polyvalent de ces éléments est l'Al, car il forme neuf composants incluent deux Nitrures. Un 312 Phases, et quatre 413 Phases, le Ga forme lui aussi neuf 211 Phases Figure I 2, 6 carbures et « nitrures ».

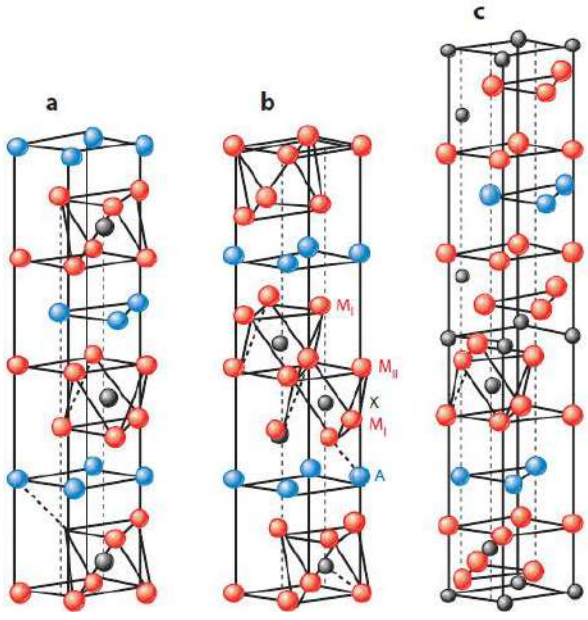


Figure I 2: Cellules unitaires de phase MAX : a) 211, b) 312 et c) 413 phases [1].

Tableau I 1: Les Phases MAX connues actuellement [1] :

IIIA	IVA	VA	VIA
AL TI2ALC, 4.11 (3.04, 13.60) V2ALC, 4.82 (2.914, 13.19) CR2ALC, 5.24 (2.86, 12.8) NB2ALC, 6.50 (3.10, 13.8) TA2ALC, 11.82 (3.07, 13.8) TI2ALN, 4.31 (2.989, 13.614) TI3ALC2, 4.5 (3.075, 18.578) TI4ALN3, 4.76 (2.988, 23.372) A-TA4ALC3, 12.9 (3.11, 24.12) B-TA4ALC3, 13.2 (3.087, 23.70) NB4ALC3, 7.09 (3.123, 24.109) V4ALC3−1/3, 5.16 (2.9302, 22.745)	Ti3SiC2, 4.52 (3.0665, 17.671)	P V2PC, 5.38 (3.077, 10.91) Nb2PC, 7.09 (3.28, 11.5)	S Ti2SC, 4.62 (3.216, 11.22) Ti2SC, 4.62 (3.216, 11.22) Nb2SC0.4 (3.27, 11.4) Hf2SC (3.36, 11.99)
GA TI2GAC, 5.53 (3.07, 13.52) V2GAC, 6.39 (2.93, 12.84) CR2GAC, 6.81 (2.88, 12.61) NB2GAC, 7.73 (3.13, 13.56) MO2GAC, 8.79 (3.01, 13.18) TA2GAC, 13.05 (3.10, 13.57) TI2GAN, 5.75 (3.00, 13.3) CR2GAN, 6.82 (2.875, 12.77) V2GAN, 5.94 (3.00, 13.3)	Ge Ti2GeC, 5.68 (3.07, 12.93) V2GeC, 6.49 (3.00, 12.25) Cr2GeC, 6.88 (2.95, 12.08) Ti3GeC2, 5.55 (3.07, 17.76)	As V2AsC, 6.63 (3.11, 11.3) Nb2AsC, 8.025 (3.31, 11.9)	Se
IN SC2INC (?) TI2INC, 6.2 (3.13, 14.06) ZR2INC, 7.1 (3.34, 14.91) NB2INC, 8.3 (3.17, 14.37) HF2INC, 11.57 (3.30, 14.73) TI2INN, 6.54 (3.07, 13.97) ZR2INN, 7.53 (3.27, 14.83)	Sn Ti2SnC, 6.36 (3.163, 13.679) Zr2SnC, 7.16 (3.3576, 14.57) Nb2SnC, 8.4 (3.241, 13.802) Hf2SnC, 11.8 (3.320, 14.388) Hf2SnN, 7.72 (3.31, 14.3)		
TL TI2TLC, 8.63 (3.15, 13.98) ZR2TLC, 9.17 (3.36, 14.78) HF2TLC, 13.65 (3.32, 14.62) ZR2TLN, 9.60 (3.3, 14.71)	PB TI2PBC, 8.55 (3.20, 13.81) ZR2PBC, 9.2 (3.38, 14.66) HF2PBC, 12.13 (3.55, 14.46)		

Les cellules unitaires des phases MAX sont caractérisées par des couches M presque serrées entrelacées avec des couches des éléments pus du Groupe A, avec les atomes X remplissant les sites octaédriques entre les premiers. Les octaèdres M6X sont identiques à ceux trouver dans les structures des roches salines correspondantes aux carbures MX binaires.

Les éléments du groupe A sont localisés dans le centre des trigonaux, qui sont légèrement plus grands, et donc ils sont mieux capables d'accommoder la largeur des atomes A, et par la suite les sites octaédriques. Si n=2 comme e.g, Ti_3SiC_2 deux couches de M séparent la couche A, si n=3 e.g, Ti_4AlN_3 les couches dans le polymorphe α est AB*A*BACB*C*BC……. Et celui du β AB*A*BABA*B*A, où les lettres soulignées et en italique indiquent l'ordre d'empilement de la couche A.

A l'exception du Ti_4AlC_3 qui existe sous la forme intensive dans deux polymorphes, la Phases 413 cristallise sous la forme intensive dans un polymorphe α.

Pour finir, il existe plusieurs permutations et combinaisons de solution solide. Les solutions solides peuvent être formées sur les sites M, les sites A, les sites X, et leurs combinaisons, donne une série de solutions solides continue $Ti_2AlC\ 0.8{-}xNx$, où x = 0 a ≈0.8, auront lieu à 1,490◦C. On a récemment confirmé l'existence de ces solutions ainsi les synthétisation et caractérisation Ti_3Al (C0.5, N0.5)2 et Ti_3Al (C0.5, N0.5)2.
C'est utile de considérer les composés MAX comme des composés interstitiels dans lesquels les atomes A et les atomes X remplissent les sites interstitiels entre les atomes M. Dans un tel schéma, le paramètre c des 211 phases, composées de quatre couches M par cellule unitaire, doivent être ≈4 fois le paramètre a (Figure 1a). Arguments similaires pour les phases 312 et 413, avec six et huit couches M par unité, respectivement, prédisent des ratios de ≈6 et ≈8. Les ratios c/a réels de ≈4 dans les 211 phases, ≈5,8 à 6 dans les 312 phases, et 7,8 dans Ti4AlN3 sont compatibles avec cette simple notion structurelle.

I.1.5 Défauts cristallins dans les phases MAX :

La différence fondamentale entre les phases MAX et leurs phases MX correspondantes est que dans le premier cas, les dislocations du plan basaltique sont nombreuses, se multiplient et sont mobiles même à des températures faibles comme 77 K et plus. Dans les céramiques typiques à température ambiante, le nombre d'indépendants des systèmes de glissement es essentiellement nul. Les phases MAX occupent ainsi un juste milieu intéressant dans lequel elles sont pseudos ductiles en contraintes modes de déformation, dans des microstructures hautement orientées et/ou à des températures plus élevées [1].

En déformation sans contrainte, et en particulier en tension à basse température, ils se comportent dans un mode plus cassant.

Comme indiqué ci-dessus, seules les dislocations du plan basaltiques sont responsables de la façon dont les phases MAX réagissent pour stresser. Ainsi, en tout temps, le nombre de systèmes de glissement actifs dans les phases MAX est inférieur à celle nécessaire pour la ductilité polycristalline, c'est-à-dire cinq systèmes de glissement indépendants. Le rôle que jouent les dislocations du plan basaltique dans leur réponse inhabituelle aux contraintes mécaniques, est

basé sur les premiers travaux effectués sur Ti3SiC2, qui est la phase MAX la plus étudiée et la mieux comprise pour aujourd'hui.
Cependant, il ne fait guère de doute, comme le confirment certains des travaux les plus récents, que ce qui s'applique à Ti3SiC2 s'applique également aux autres phases MAX.
Pour comprendre la réponse des phases MAX au stress, il est impératif de comprendre la nature de leurs dislocations et comment ils s'assemblent. Par microscopie électronique à transmission (TEM) les études de Ti3SiC2 ont révélé la présence de dislocations parfaites seulement du plan basaltique dislocations parfaites avec un vecteur Burgers égal à b = 1/3 11$\bar{2}$0. Chaque dislocation est de nature mixte (dislocation coin).

Les dislocations s'organisent soit dans les plans, par exemple en grains à angle bas ou à angle élevé limites, normales aux plans basaltiques, ou dans des plans parallèles aux plans basaltiques, ls ont les composants inclinables et torsadés. Pour tenir compte des deux composantes, la limite était interprétée comme étant composée de dislocations parallèles, alternées, mixtes, parfaites avec deux dislocations différentes Vectrices de Burgers se positionnant dans le plan basal à un angle de 120◦ les uns par rapport aux autres [1].

I.1.6 La synthèse des phases MAX :

I.1.6.1 Synthèse sans pression (PLS) :

En raison de sa simplicité, PLS est l'une des méthodes synthétiques les plus courantes. Mettre les pastilles dans un creuset et les chauffer pendant plusieurs heures à une température d'environ 1400°C sous vide ou atmosphère d'argon. La formation de la phase MAX démarre vers 1000°C, mais le rendement maximum est atteint vers 1300°C-1400°C. A des températures plus élevées, en raison de la dégradation de la phase MAX, certains carbures ou nitrures commencent à être détectés. Le PLS peut produire des particules poreuses d'une pureté d'environ 95% (poids) et d'une densité relative aussi élevée que 90% -92%. Ce processus est généralement utilisé pour produire des besoins en poudre, par conséquent, une étape de broyage est généralement suivie. La Figure I-2 montre un exemple de la synthèse d'un lot de 500g de Cr2AlC le produit du PLS est ensuite broyé pour obtenir une poudre fine. En général PLS est simple, rentable et flexible en termes de précurseurs, peut être étendu à de grandes quantités et résulter en une pureté relativement élevée. Ces limitations sont liées aux cycles thermiques longs, et Incapacité à produire des composants entièrement denses et nécessitent l'étape de broyage pour obtenir de la poudre [3].

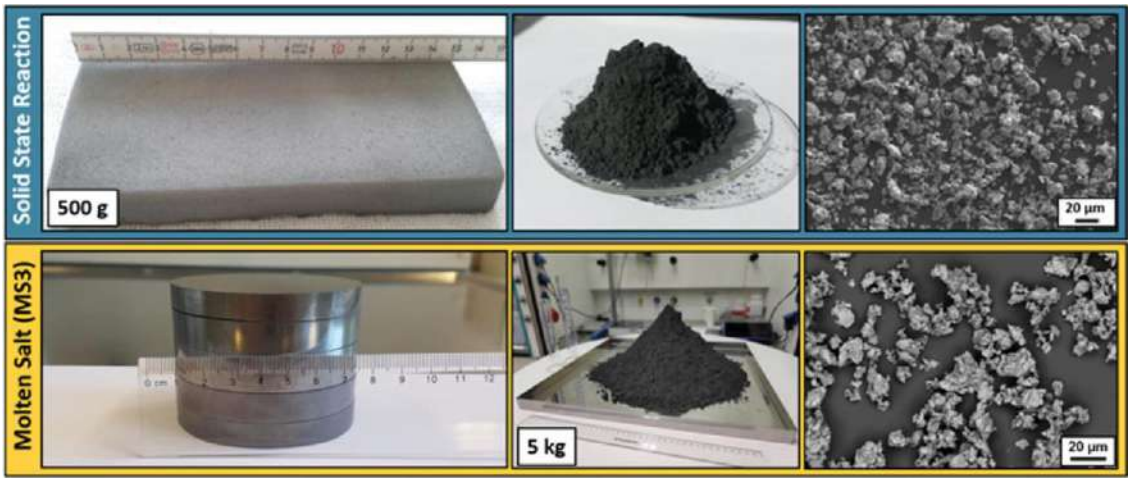


Figure I-2 *P*hotographies et images MEB de la réaction et synthèse à l'état solide pour 500g de Cr2AlC blindée de sel fondu [3].

I.1.6.2 Synthèse à haute température auto-propagée (SHS) :

SHS est une méthode attrayante qui tire parti de la réaction hautement exothermique du processus de formation de la phase MAX.

Fondamentalement, le précurseur est uniformément mélangé et pressé pour obtenir des particules vertes de haute qualité. Ensuite, le courant passe à travers le fil de tungstène pour enflammer les particules sous vide afin d'empêcher l'oxydation. La température extérieure maximale est d'environ 1400°C et la vitesse moyenne de l'onde de combustion atteint 10 mm/s. Le procédé est rapide et autonome, et conduit à la production de grandes quantités de poudre, mais le principal inconvénient est le rendement. Plusieurs composants de départ ont été testés pour le système Ti-Al-C, mais en raison de la vitesse de combustion élevée et du gradient thermique, il est difficile d'éviter la présence de carbures et d'autres secondes phases. Ti3SiC2 et Cr2AlC ont également des résultats similaires, dans lesquels la deuxième phase est assez formée. Le principal inconvénient est la teneur élevée de la deuxième phase et l'éventuelle étape de broyage [2].

I.1.6.3 Pressage à chaud (HP) :

HP est largement utilisé pour synthétiser des échantillons de phases MAX denses avec une pureté de phase élevée. La poudre de départ est versée dans un moule en graphite et presser uniaxialement entre deux poinçons en graphite, puis traiter thermiquement sous argon ou sous vide. La pression dépend des caractéristiques du graphite, et généralement les 50 MPa. À des températures allant jusqu'à 1000°C-1200°C, une pression plus basse (5-10 MPa) est utilisée pour favoriser la synthèse, une pression plus élevée (jusqu'à 50 MPa) doit être Utilisée à des températures plus élevées pour favoriser la densification. La température maximale de séjour se situe généralement entre 1200℃ et 1700℃, en même temps le gradient de la température est de 20 °C/min, durant le temps de maintien isotherme jusqu'à 10 heures. Les échantillons préparés par HP sont généralement denses et contiennent de gros grains orientés (> 10-20 µm) perpendiculaires à la pression appliquée. Le principal avantage c'est HP qui rend les phases MAX

très pur et complètement dense. Cependant, seulement des disques aussi haut que 4-5 mm de hauteur et 50 mm de diamètre sont obtenus [2].

I.1.6.4 Pressage isostatique à chaud (HIP) :

HIP donne une phase MAX très pure et dense comme HP, mais pas d'orientation/texture préférentielle du grain en raison des conditions de pression isostatique. La microstructure isotrope peut être bénéfique pour certaines applications spécifiques, mais le traitement et l'équipement sont plus compliqués. La poudre de départ doit être encapsulée dans un récipient en verre ou en métal puis traitée thermiquement sous argon à haute pression (100-300 MPa) heure. En conséquence, bien que la synthèse soit possible, HIP est rarement utilisé [3].

I.1.6.5 Frittage plasma d'étincelles (SPS):

La préparation de l'échantillon est similaire à HP, mais la principale différence réside dans le cycle thermique. SPS permet des taux de chauffage plus rapides (50-200 °C/min) et des temps d'arrêt plus courts (<10 minutes) que HP, limitant la croissance du grain. En outre, les températures sont plus basses peut être utilisé de manière à obtenir des échantillons denses entre

1100 et 1400°C. Les échantillons conventionnels sont des disques de 4-5 mm de hauteur et 20-30 mm de diamètre, bien que des échantillons plus grands de 100 mm de diamètre sont également possibles *Figure I-3*. Le principal avantage de SPS est la pleine densification de phases MAX très pures avec des caractéristiques microstructure contrôlée, des grains fins (<10 µm) aux grains grossiers. Cependant, la principale limitation est encore une fois la géométrie simple des échantillons produits [3].

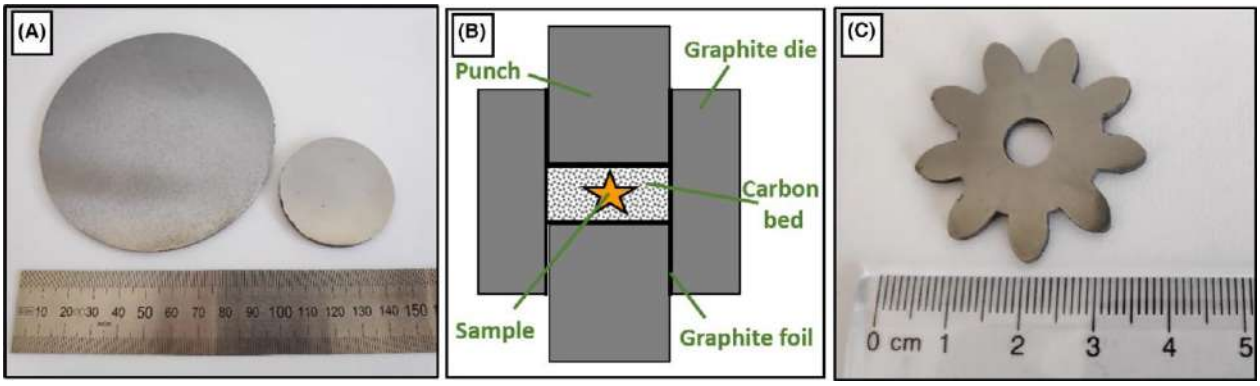


Figure I-3: (A), échantillons denses de Cr2AlC de 100 et 45 mm de diamètre frittés par SPS, (B) schéma d'approche du lit de carbone SPS pour formés le complexe aggloméré, et (c) Roue Ti2AlC très dense (98,2 %) frittée à l'aide de l'approche à lit de carbone SPS [3].

I.1.6.6 Micro-ondes (MW):

MW est une méthode de chauffage sans pression avec une vitesse de chauffage élevée, une zone de chauffage sélective, une alimentation et une pénétration directes de l'énergie. Bien que V2AlC, Cr2AlC, Ti2AlN, Ti2AlC, Ti3AlC2, Ti2SC et Ti3SiC2 aient également été rapportés, il s'agit du processus le moins exploré dans la méthode SSR (Simple Sequence Repeats). Le précurseur de départ est chauffé dans une atmosphère d'argon, la vitesse de chauffage est augmentée à

200°C/min, la température maximale est comprise entre 850°C et 1480°C, et le temps de séjour peut atteindre 30 minutes. La diminution de la température de frittage est liée à l'augmentation de la diffusion de la substance à travers l'interaction avec les micro-ondes. Il est rapporté que l'énergie d'activation pour former Ti3SiC2 est réduite de 233 KJ/mol, et les pastilles synthétisées ont une grande pureté, qui atteint 97,5%, et la granulométrie est comprise entre 1 et 10 μm.

Les granulés synthétisés sont généralement poreux, et les densités relatives peuvent atteindre 95 % ont été signalés pour Ti3SiC2 dopé avec de l'aluminium. Comme en conséquence, une étape de fraisage est ajoutée pour obtenir des poudres. Les avantages sont la haute pureté, les cycles thermiques courts, la simplicité, économies d'énergie et de coûts, et réduction de la température maximale. Cependant, MW présente certaines limites dans la synthèse de grands échantillons dus à des gradients de température [3].

I.1.7 Les propriétés des phases MAX :

La phase MAX a des propriétés mécaniques intéressantes (faible dureté, mais grande rigidité) est un système de glissement des dislocations particulièrement simple et actif à température ambiante. De plus, relative comme la céramique, la phase MAX a la capacité de résister aux acides et aux alcalis à haute température et une résistance à l'oxydation. Les phases MAX ont de bonnes propriétés mécaniques, un module d'Young élevé et caractéristiques réfractaire et une faible densité.

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques : leur conductivité de L'électricité est comprise entre $0{,}37.10^{+6}$ et $14.3.10^{+6} - 1m^{-1}$, correspondant à la valeur de résistivité comprise entre $0.07.10^{-6}$ et $2.7.10^{-6}$ s/m Dans le domaine de la conductivité des métaux. Comme la plupart des céramiques techniques, les phases MAX sont de très bon conducteur thermique, leur conductivité thermique est d'environ 30 watts-1K-1. Les phase MAX ne fondent pas, mais se décomposent à haute température. Cette décomposition produit des carbures ou des nitrures de métaux de transition. Et les éléments du groupe A réagissent comme suit :

$$Mn+1AXn \rightarrow Mn+1Xn + A \quad (1)$$

Les phases MAX sont plus douces que la plupart des céramiques, en particulier plus que la phase MX correspondante.

I.1.8 Utilisation des phases MAX :

À la fin des années 1990, Kanthal Corp. a concédé sous licence la technologie MAX de l'Université Drexel et a développé la synthèse par le chauffage Ti_2AlC a pris en compte d'autres potentielles applications. Les éléments chauffants ont été recyclés de la température ambiante à 1350°C environ 8000 fois, montrant un comportement très stable en raison d'une balance protectrice et adhérente d'oxyde. De même, Ti2AlC a été proposé comme buses dans les brûleurs à gaz, montrant une intervention exceptionnelle dans un environnement corrosif (non décrit) qui a gravement dégradé les buses en acier. Le seul produit actuel en fonctionnement est des pantographes Cr2AlC pour les trains électriques à grande vitesse en Chine. Près de 25 ans se sont écoulés depuis la renaissance des phases MAX (1996), pour trouver des applications sur le marché. Pour les raisons suivantes [4] :

1) L’absence de poudres de haute pureté à des coûts abordables.
2) Complexité de cette grande famille de matériaux et d’un grand nombre de compositions nouvelles (>phases 150 MAX).
3) Longue période (c’est-à-dire 20-30 ans) requis pour qualifier les produits pour des applications nucléaires ou aérospatiales.

I.1.8.1 Matériau structurel à haute température :

Les phases MAX sont des composants qui fonctionnent dans des environnements agressifs à des températures comprises entre 1100 °C et 1400°C sur une longue période. En plus du chauffage les éléments et buses de gaz, Ti_2AlC, Ti_3AlC_2 et Cr_2AlC sont des candidats potentiels pour remplacer les superalliages Ni/O dans la partie la plus chaude d’un moteur à turbine à gaz pour permettre le fonctionnement à des températures plus élevées et ainsi augmenter l’efficacité.

Les superalliages ont une température de fonctionnement maximale autour de 1100°C-1150°C, qui pourrait être augmenté d’environ 100°C en utilisant des phases MAX. C’est le cas des doublures de chambre de combustion qui résiste à des températures supérieures à 1600 °C, à des atmosphères oxydantes, afin de ne pas périmètre l’entrée de particules corrosives telles que le CMAS les corps étrangers et les contraintes thermiques et mécaniques élevées.

I.1.8.2 Revetements à haute temperature:

Les revêtements en phase MAX sont considérés comme protecteurs, revêtements pour alliages réfractaires et en tant que couches de liaison dans les Systèmes. Dans les deux applications.

Cr_2AlC convient mieux aux systèmes métalliques en raison de l’ECT plus important (12.0-13.3 $\times 10^{-6}$ K^{-1}), pendant ce temps Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 (8.2- 9,0 $\times 10^{-6}$ K^{-1}) correspondent mieux aux composés à confirmer. Par exemple les disques de turbine avancés peuvent être protégés contre le type I et II Corrosion par sel chaud à basse température (LTHC)68,69le revêtements Cr2AlC déposés sur un faible γ solvus et un réfractaire élevé d’alliage de contenu référencé comme LSHR et développé PAR NASA don leur travail sur la prévention des piqûres de corrosion à chaud et amélioration de la faible résistance à la fatigue du cycle jusqu’à 90%. Récemment, des couches de liaison Cr_2AlC ont été déposées sur des substrats Inconel, suivi du dépôt d’une zircone poreuse stabilisée en yttria comme TBC externe.

I.1.8.3 Nucléaire :

Les Phases telles que Ti_3SiC_2, Ti_2AlC, Ti_3AlC_2, Cr2AlC, V_2AlC, Zr_2AlC, Zr_3AlC_2 et Nb_4AlC_3, qui combinent un excellent rayonnement avec la tolérance à l’oxydation et à la corrosion, caractérisé par des propriétés mécaniques et la stabilité chimique ont attiré une attention considérable en tant que combustible potentiellement tolérant aux accidents et sont utilisées comme revêtements (ATF) des réacteurs à eau légère de troisième génération (EST) et les futures centrales de fission de quatrième génération.

Les alliages de zirconium remplissent les caractéristiques pour fonctionner comme matériaux de revêtement dans les centrales nucléaires, mais ils fonctionnent mal en cas de perte d’accident de caloporteur (LOCAs) comme cela s’est produit à Tchernobyl (1986) et Fukushima (2011). Les phases MAX pourraient remplacer ou recouvrir le revêtement en alliage de zirconium en raison

de leur oxydation et de leur résistance supérieure à la corrosion. Pour ce cas précis, dense, très pur, et non texturé les phases MAX devraient être traitées à basse température pour éviter les dommages et/ou toute modification des substrats des alliages de Zr [3].

I.1.8.4 Contacts électriques :

Le Ti3SiC2 a été proposé comme contacts ohmiques sur 4H-SiC dû à son comportement courant-tension linéaire. En outre, Ti_3SiC_2 peut facilement être traité en une seule étape par dépôt par pulvérisation de Ti sur des substrats de SiC. Cette approche met de l'avant la possibilité de synthétiser directement des couches de b capsulage barrière à l'oxygène après le dépôt du contact principal, sans exposer l'appareil à l'air, en évitant l'oxydation potentielle, pour éviter la contamination, en aura besoin d'une étape de nettoyage, augmentant ainsi à long terme la stabilité de l'appareil. En outre, Ti_2AlN a également été considéré comme un contact ohmique pour les dispositifs à base de GaN en raison du comportement ohmique avec résistivité de contact dans la gamme de $2.269.10^{-4}$ Ω·cm [3].

I.1.8.5 Échangeurs de chaleur :

Une autre application qui a été envisagée est d'utiliser des Phases MAX autant qu'échangeurs de chaleur pour des températures plus élevées (~850°C) que les systèmes métalliques conventionnels, où les céramiques sont la seule alternative. Malheureusement, leurs pauvres propriétés mécaniques, usinabilité difficile, la conductivité thermique faible et le CTE ont limité leur utilisation. Les phases Max peuvent fonctionner à haute température (jusqu'à 1400°C), avoir une meilleure réponse aux chocs thermiques, des propriétés mécaniques, stabilité chimique et usinabilité que le SiC et autres céramiques avancées. Cependant, la principale limite est la conductivité thermique intermédiaire (12 et 60 W $m^{-1}K^{-1}$), ce qui est acceptable, mais inférieure aux composés de SiC (jusqu'à 125 W $m^{-1}K^{-1}$) [2].

I.1.8.6 Énergie solaire concentrée (CSP) :

Les systèmes CSP convertissent l'énergie solaire en énergie électrique sans émissions de gaz à effet de serre et offrent la possibilité de stockage d'énergie thermique. Les conceptions CSP concentrent le rayonnement solaire dans un récepteur à l'aide de miroirs, et la chaleur est transportée par un fluide caloporteur (HTF) vers une turbine à vapeur pour produire de l'électricité. Comme pour tous les procédés thermiques, l'efficacité de la conversion de l'énergie augmente avec des températures plus élevées et les systèmes à cycle combiné. La température des cycles combinés CSP devrait être de l'ordre de 1000- 1500 K, et la chaleur est transportée par des HTF tels que l'air, sels fondu, minéraux ou huiles synthétiques. Les phases MAX ont un potentiel dans deux CSP différents, le récepteur solaire et le réservoir de stockage. Le récepteur solaire doit avoir une excellente résistance à l'oxydation, et caractéristiques telles que l'absorptance élevée (αs) dans la région proche de l'ultraviolet visible- infrarouge (UV-vis-NIR) et faible thermique dans la région infrarouge (IR) [2].

I.1.8.7 Catalyse :

Les performances des catalyseurs ont été moins explorées, mais ont un potentiel élevé en raison du nombre massif de compositions et de solutions solide dans les sites « M », « A » et « X ». Les phases MAX peuvent agir à la fois comme catalyseur et soutien. Les poudres Cr_2AlC ont été

testées en tant que catalyseur solide pour réduire la formation de monoxyde de carbone dans les procédés d'oxydation catalytique au peroxyde humide (CWPO). La concentration de CO dans le procédé fenton atteint un maximum de 6651 mg/Nm3, qui est considérablement réduit à 187mg/Nm3 par la présence de Cr_2AlC, et particulièrement remarquable lorsque par rapport aux valeurs de CO (2454 mg/Nm3) des valeurs activées conventionnelles catalyseurs carbone-Fe. Ti_3AlC_2 augmente le réversible les propriétés de stockage de l'hydrogène de MgH2, ainsi que l'oxydant déshydrogénation du n-butane. En outre, Ti_3SiC_2, Ti_2AlC, et Ti_3AlC_2 montrent une excellente chimio sélectivité avec 100% pour l'hydrogénation de composés organiques avec de faibles teneurs en palladium (0,0005 poids). Comme catalyseur substrat, poreux réticulé Ti_3AlC_2 a été recouvert de nanocristallin CeO_2 pour dispositifs d'échappement des gaz. Environ 50%-90% des émissions totales d'hydrocarbures des voitures modernes avec des catalyseurs à trois voies sont libérés pendant le démarrage à froid du moteur lorsque l'activité du catalyseur est encore faible. La solution est le chauffage électrique préliminaire du système, limitant l'utilisation de mousses céramiques, mais ouvrant la possibilité aux phases MAX en raison de leur bonne conductivité électrique, stabilité thermique, et haute résistance mécanique [2].

I.1.8.8 Assemblage :

L'assemblage est une technologie essentielle pour fabriquer des produits de grande taille et complexes par l'intégration contrôlée de pièces plus petites et plus simples. L'assemblage est particulièrement difficile pour les composants céramiques, tels que les composites monolithiques SiC et SiC/SiC, ainsi que pour l'intégration des pièces céramiques dans le Systèmes métal. Parmi les différentes méthodes, la plupart d'entre elles, utilise un matériau de remplissage inerte ou réactif à l'interface. Dans le cas particulier des phases MAX, elles peuvent être directement jointes par diffusion à l'état solide sans incorporation d'aucune charge composée. Ti_3SiC_2/Ti_3SiC_2, Ti_3AlC_2/Ti_3AlC_2 et Ti_3SiC_2/ Ti_3AlC_2 ont été joints à des températures <1300°C et des pressions entre 10-30 MPa. L'assemblage est fort et attribué à l'inter diffusion de Si et Al à l'interface [3].

Des Bandes phase MAX, principalement Ti3SiC2, avec des épaisseurs entre 30 et 100 μm ont été proposés comme matériau de remplissage pour rejoindre le SiC à haute température. À des températures autour de A 1300°C, l'assemblage est réussi avec une résistance à la flexion de 80MPa en raison d'une interface dense. Cependant, à des températures plus élevées, 1500°C-1900°C, la force augmente à 170 MPa en raison d'une réaction chimique à l'interface et la décomposition partielle ou complète de Ti_3SiC_2.La décomposition peut favoriser une articulation forte entre le SiC pièces depuis une interface TiC/SiC uniforme, forte et dense sans fissures est obtenue.

I.1.8.9 Précurseurs de MXenes:

Les MXenes sont un nouveau type de matériau en 2 dimensions qui ont étaient découvertes par Naguib et al en 2011. Ils sont produits par gravure chimique sélective de l'élément « A » des phases MAX, suivies d'un processus de délaminage. Malgré leur nouveauté, MXenes ont attiré une attention massive en raison de leur conductivité électrique élevée, l'hydrophilie, leur énorme surface spécifique, leur biocompatibilité, qui les conduisent à être proposés comme cathodes pour les batteries Li- et Na-, électromagnétiques blindage contre les interférences, stockage de

l’énergie, purification de l’eau et dessalement, filtration, capteurs, catalyseurs de CO, biocapteurs, et agents anti bactériens. Plusieurs groupes de recherche et des industriels sont intéressés aux MXenes, mais jusqu’à présent les phases MAX des poudres sont les seuls précurseurs. L’énorme explosion actuelle et la demande de ces matériaux pourraient déclencher l’industrie de production de poudres en phase MAX.

I.2 Des phases MAX aux MXenes :

I.2.1 Historique des MXenes:

En 2011, il a été démontré que la couche A peut-être gravée sélectivement à partir de la phase MAX pour former un nouveau type de carbure de titane 2D (Ti3C2Tx), qui a abouti à une série de carbures et nitrures de métaux de transition 2D appelés MXenes (prononcé « maxines »). Depuis, MXenes est devenue une famille nombreuse et croissante de matériaux 2D.

I.2.2 Généralité sur les MXenes:

La formule moléculaire du matériau MXene est Mn + 1XnTx, où M est un métal de transition précoce (Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo ou W), X est le carbone ou l'azote, et n = 1 à 3. T représente le groupe de terminaison de surface, principalement = O, -F et -OH, et le X dans Tx représente le nombre de caractéristiques de surface voire Figure I-4. Il existe également peu de rapports sur Ti3C2Tx MXene dont la surface est terminée par -Cl. L'épaisseur de la feuille 2D terminale de surface rapportée dans l'expérience est d'environ 1 nm, ce qui peut être contrôlé en changeant le n dans MXenes de M_2XTx à M_3X_2Tx et M_4X_3Tx.

Ces nouveaux matériaux sont produits en gravant sélectivement des couches d’éléments sp à partir de leurs correspondantes trois dimensions (3D) Phases MAX [1].

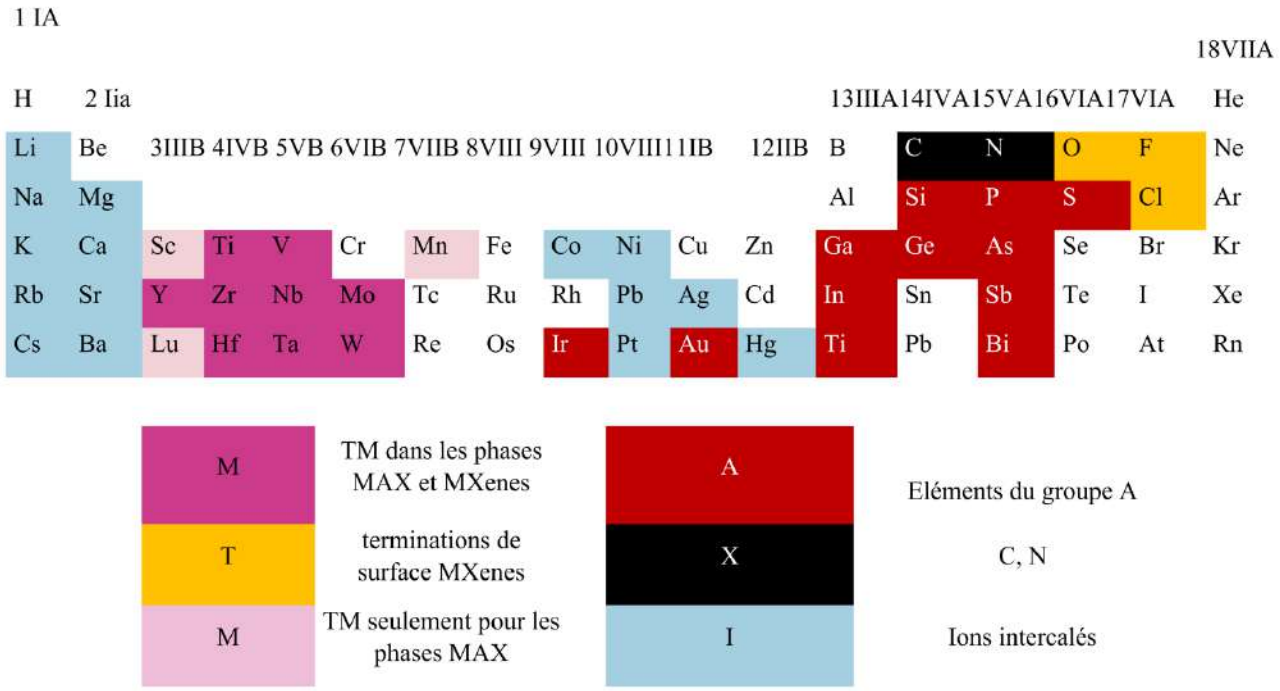


Figure I-4 Tableau périodique montrant les éléments dans les phases MAX et les MXenes [5]

Depuis lors, de nombreux MXenes ont été Obtenus on outre : Ti_2C, Nb_2C, V_2C, Ti_3CN et Ta_4C_3, ainsi que la solution solide du site M par exemple, (Ti0, 5, Nb0,5) 2C, (V0,5, Cr0,5) 3C2, Mo_2TiC_2, $Mo_2Ti_2C_3$ et Cr_2TiC_2. De nouveaux procédés de synthèse sont également apparus. Le but de cette section est de présenter les nouveaux matériaux qui composent MXenes, [5].

I.2.3 Synthèse des MXenes:

Le processus original utilisé pour synthétiser les MXenes était l'imprégnation de poudre (ajouter la phase MAX à la solution HF concentrée pour éliminer l'élément A). Ensuite, d'autres méthodes de traitement sont utilisées pour améliorer la qualité des MXènes obtenus et surmonter les problèmes liés à l'utilisation de HF concentré, ce traitement reste très compliqué. L'échantillon obtenu est un ensemble de pièces reliées par des interactions faibles de type hydrogène ou van der Waals du fait de la présence des groupes de surface [2].

Les MXenes sont préparés à partir de carbures métalliques ternaires stratifiées (phases MAX) par gravure sélective de la couche d'éléments du groupe A. De nombreux MXenes dont Ti_3C_2, Ti_2C, Nb_4C_3, Ti_3CN, Ta_4C_3, Nb_2C, V_2C et Nb_4C_3 ont été synthétisés à partir des phases MAX. En outre, plusieurs compositions de MXene ont été développées avec un arrangement aléatoire de deux métaux de transition ou plus tels que (Ti0.5, Nb0.5)2C, (V0.5, Cr0.5)3C2, et des structures

plus complexes ont été théoriquement prédites. La synthèse des MXenes à partir de leur précurseur MAX respectif a été effectuée par deux voies principales :

1) l'utilisation directe du fluorure d'hydrogène (HF) comme solution d'échange.

2) avec du HF in situ formé par réaction de l'acide chlorhydrique (HCl) avec un sel de fluorure tel que le fluorure de lithium (LiF), le bi fluorure d'hydrogène d'ammonium (NH4HF2) et le fluorure d'ammonium (NH4F). Dans la plupart des cas, seul Al avait été gravé avec succès sur les phases MAX pour préparer MXene. Cependant, la synthèse de MXene par gravure sélective du silicium à partir du carbure de silicium de titane a été récemment rapportée.

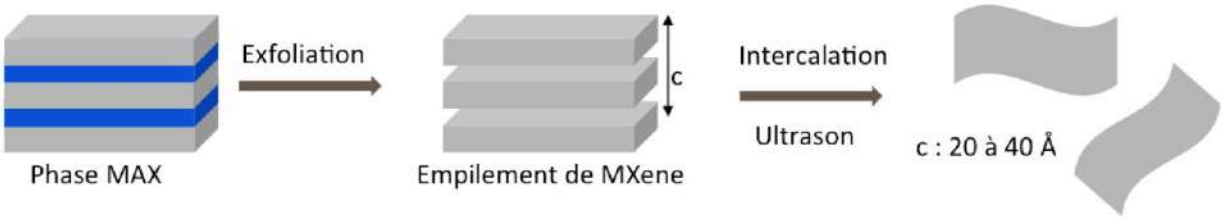


Figure I-5 Procédé de synthèse de feuillets uniques de MXenes [5].

Le premier MXene et le plus établi est le carbure de titane (Ti_3C_2Tx), qui est synthétisé par gravure Al de Ti_3AlC_2.

Il est intéressant de noter qu'il est possible d'insérer certaines molécules dans la structure pour augmenter la distance entre les couches.

Les paramètres clés de la synthèse sont le temps de traitement, la concentration et la température. De plus, certains paramètres jouent un rôle très important, indépendamment de Propriétés de la phase MAX, telles que la taille des particules. En effet, la taille des particules de poudre a une grande influence sur le temps de traitement. Par exemple, il a été montré que dans le cas du V2AlC comme indiqué dans le tableau ci-dessus, la réduction de la taille des particules peut réduire le temps de traitement HF de 90 heures à 8 heures car le traitement HF attaque les liaisons M-X avant l'élimination complète de l'élément A. Par conséquent, la synthèse de MXene par HF implique l'utilisation de poudre de taille uniforme et l'ajustement du temps de traitement et de la concentration en HF. La taille des particules est d'environ quelques dizaines de microns, et la température de synthèse est de 30 à 80°C.

Tableau I-1Conditions d'obtention de différents MXenes par traitement HF.

MXenes	%HF	Temps(H)
Ti_2C	10	10
Ti_3C_2	50	2
Ta_4C_3	50	72
Ti_3CN	30	18
Nb_2C	50	90
V_2C	50	90

I.2.4 Propriétés des MXenes:

I.2.4.1 Propriétés :

Dans toutes les situations réelles, MXene est terminé par des groupes de surface tels que les groupes F, OH et O après l'exfoliation de la phase MAX. Les espèces de MXene terminées par O et/ou OH ont été suggérées comme étant les plus stables, car les terminaisons de F seront remplacées par des groupes OH lors du rinçage et/ou le stockage dans l'eau. Xie et coll. ont également constaté que les groupes OH peuvent être convertis en terminaisons O par des traitements à haute température et/ou le processus de l'adsorption de métaux. En outre, le MXene terminé par O peut se décomposer davantage en MXene nu lorsqu'il est en contact avec Mg, Ca, Al ou d'autres métaux [3].

La modélisation a été cruciale pour comprendre les structures. Les premières prédictions indiquent que les groupes de surface sont plus susceptibles d'être situés au-dessus de la fente entre trois atomes de C adjacents. Cependant, des recherches ultérieures ont montré que l'emplacement et l'orientation des amas de surface sont plus compliqués que prévu. La configuration exacte des groupes de surface dépend de leur type et des matériaux constitutifs du MXene.

I.2.4.2 Propriétés électroniques :

Les propriétés de MXene ont été rapportées via des Calculs théorique : l'électronique, diélectrique, magnétique élastique, thermoélectrique et optique. Peu d'expériences ont ont confirmé ces prédictions. Parmi ceux-ci, les propriétés électroniques ont été étudiées de la manière la plus intensive. Les espèces de MXene nues, telles que Tin+1Xn, sont connues pour avoir un comportement métallique. Cependant, les propriétés métalliques s'affaiblissent à mesure que les valeurs n augmentent, en raison de la formation Ti-X supplémentaire. En termes d'atomes X, les nitrures de titane présentent plus de propriétés métalliques que les carbures de titane le font, tout simplement parce que l'atome N possède un électron de plus que l'atome C. En revanche, les feuilles MXene sont des semi-conducteurs à bande interdite étroite ou métaux, selon les espèces et les orientations des groupes de surface. Ainsi, les six MXenes terminés de Ti_2CO_2, Zr_2CO_2, Hf_2CO_2, Sc_2CO_2, Sc_2CF_2 et $Sc_2C(OH)_2$ ont des lacunes de bande [**Erreur ! Signet non défini.**].

I.2.4.3 Propriétés chimiques :

Récemment, Naguib et al. Ont constaté que Ti3C2Tx s'oxyde dans l'air, le CO2 ou l'eau sous pression. L'oxydation a été trouvée pour former les nanocristaux anatase TiO2 incorporés dans des feuilles de carbone amorphes (structure hybride TiO2-C). Ghassemi et al. Ont étudié le mécanisme d'oxydation par analyse TEM in situ. On a supposé que : lors de l'oxydation flash, les couches Ti supérieure et inférieure se sont oxydées pour former de fines nanoparticules d'anatase ; toutefois, au cours de l'oxydation lente, les couches Ti supérieures et inférieures étaient transformées en feuilles de rutile nanocristallin. Résultat, deux phases TiO2 différentes ont été produites sous les deux régimes d'oxydation différents comme il est schématisé ci-dessous Figure *I-6*.

De même. Li et al, ont constaté que Ti3C2Tx pouvait réagir avec O2 pour former TiO2 en phase rutile ou anatase. Cependant, les nanocristaux d'anatase produits sont uniformément répartis sur les couches 2D Ti3C2, distinct de la structure hybride TiO2-C.

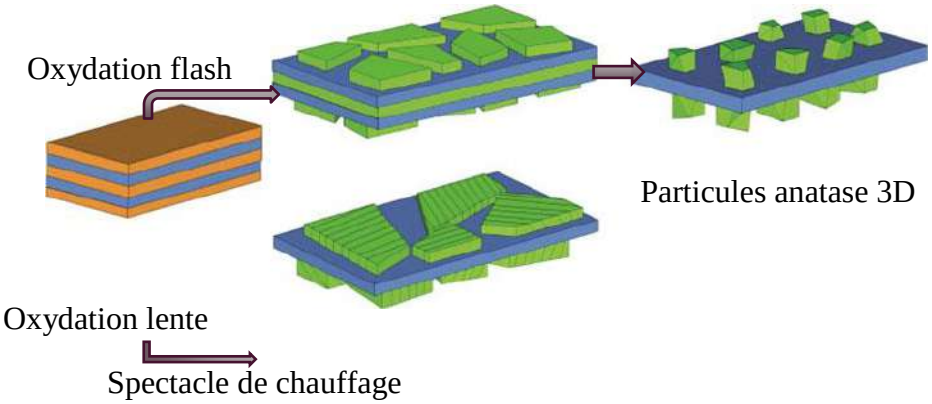


Figure I-6 Schéma des deux mécanismes d'oxydation. Reproduit avec la permission de [6].

I.2.5 Applications des MXenes:

I.2.5.1 MXene dans les Dispositifs stockage d'énergie :

Liang et coll. ont signalé que les feuilles MXene sont d'excellents hôtes de soufre pour les batteries Li-S, Wang et al, ont démontré que les nano feuilles des MXènes sont des matériaux d'électrode prometteurs pour les condensateurs hybrides Na-ion, MXenes pourrait aussi être utilisé comme adsorbants, supports de stockage d'hydrogène, des supports de catalyseur, des additifs et bien d'autres.

1) Batteries lithium-ion :
   Les batteries lithium-ion rechargeables (LIB) sont largement utilisées comme dispositifs de stockage d'énergie. Le LIB idéal possède une capacité de stockage Li élevée, une bonne cyclabilité et une capacité de débit élevée, qui dépendent toutes des propriétés des matériaux d'électrode du LIB. La capacité de stockage théorique de Li de Ti3C2 (sous forme de Ti3C2Li2) s'est avérée être de 320 mAh/g, comparable à celle du graphite.
2) Batteries non-lithium-ion :
   D'autres batteries rechargeables non-lithium-ion

(NLIBs), telles que les batteries Na-, K-, Mg-, Ca-, et Al-ion ont gagner leurs place car chacun offre un matériau actif plus abondant, ou double la capacité effective en raison de son processus multi-électrons.

3) Les supercondensateurs peuvent être classés comme condensateurs électriques à double couche (EDLC) ou pseudo condensateurs.

Les MXenes ont été démontrés comme des matériaux d'électrode prometteurs pour les supercondensateurs. Une électrode en papier Ti3C2Tx possédait une capacité volumétrique extraordinairement élevée allant jusqu'à 350 F/cm3 à 20 mV/s (et 450 F/cm3 à 2 mV/s) à KOH solutions, avec presque aucune dégradation après 10 000 cycles à 1 A/g.

I.2.5.2 MXenes dans les applications de traitement de l'eau et d'assainissement de l'environnement :

Jusqu'à présent, Ti3C2Tx est la forme la plus utilisée de MXenes dans les applications de traitement de l'eau et d'assainissement de l'environnement. Les MXenes ont été largement utilisés pour la séquestration réductrice et/ou l'adsorption des métaux lourds de l'eau et la dégradation des colorants divers composés organiques (p. ex. urée et bleu de méthylène) et métaux lourds (p. ex. Ba, Cr, Hg, Cu et U) s'intercalent naturellement à divers MXenes, ce qui suggère que les MXenes peuvent être des adsorbants précieux; cependant, il existe de nombreuses possibilités pour MXenes d'être utilisés comme photo-catalyseurs efficaces Les nano-architectures à base de MXene avec une capacité de récupération de la lumière plus élevée, une efficacité quantique satisfaite et une séparation améliorée des porteurs peuvent être utilisées pour des applications solaires et chimiques efficaces [7].

II PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES :

Comme dans le Tableau I 2, la plupart des phases MAX sont élastiquement assez rigides [3] Combinées au fait que les densités de certaines phases MAX sont relativement faibles, leurs valeurs de rigidité spécifiques peuvent être élevées. Par exemple, la rigidité spécifique de Ti3SiC2 est comparable à celui de Si3N4 et est environ trois fois celui des rapports de Ti. Pour toutes les phases MAX oscille à environ 0,2, ce qui est inférieur au 0,3 de Ti et plus proche à la 0,19 de TiC quasi-stœchiométrique.

Jusqu'à la découverte des phases MAX, le prix payé pour des valeurs de rigidité spécifiques élevées était manquant, ou difficulté, d'usinabilité. Toutefois, cette contrainte n'est plus applicable, à cause des contraintes suivantes :

Les propriétés les plus caractéristiques des phases MAX sont la facilité avec laquelle elles peuvent être usinées avec rien de plus sophistiqué qu'une scie à métaux manuelle. Leurs excellentes conductivités électriques leur permettent également d'être facilement usinés par décharge d'électrons. En général, les phases MAX contenant Pb-, et Sn sont moins rigides que celles composées d'éléments A plus légers. Par exemple, à 178, 216 et 237 GPa, les modules de Young E de Zr2SnC, Nb2SnC et Hf2SnC, respectivement, sont tous inférieurs à ceux de l'un des al-contenant ternaires ou celui de Ti3SiC2. À 127 GPa, le module intensive B de Zr2InC est le plus bas signalé à ce jour. À l'autre extrême le Ta4AlC3 ; à 260 GPa, son B est le plus élevé signalés expérimentalement à ce jour.

Pour la plupart, l'accord entre les valeurs mesurées et calculées de E et B est acceptable. Il y a cependant des exceptions. Les calculs théoriques surestiment les propriétés élastiques de Cr2AlC. Comme nous prouvent le voir ci-dessous, cette surestimation peut être attribuée à la présence de fraction vide dans les échantillons mesurés.

Les calculs semblent également sous-estimer aussi le B de Ta2AlC. Plusieurs travaux théoriques ont montré une correspondance entre le B des composés MX binaires et le B du ternaire MAX, étant donné que ce dernier comprend des blocs du premier.

Un facteur important mais subtil influençant les valeurs B des phases MAX est leur stœchiométrie, plus précisément leur concentration en fraction vide. Cet effet est mieux vu dans les valeurs B de Ti2AlN, pour lesquels la théorie et l'expérience montrent une diminution des paramètres de réseau si on substitue C par N. en raison du rétrécissement du rétrécissement des paramètres du réseau.

Un autre effet subtil sur B est le puckering, ou ondulation, des plans basaux. Les résultats de la spectroscopie de perte d'énergie, ainsi que les calculs ab initio, ont montré que dans le solide solution (TiNbAlC), les plans basaux sont ondulés. Cette ondulation conduit à son tour à une plus grande diminution de B — en raison de l'adoucissement le long de l'axe c.

Contrairement à d'autres solides en couches qui sont élastiquement assez anisotropes, tels que le graphite et mica, les phases MAX le sont légèrement. Par exemple, Holm et coll Ont prédit que c33 et c11 pour Ti3SiC2 sont presque égaux, une prédiction qui a ensuite été confirmée expérimentalement. La même chose est vraie de certaines phases M2AlC. Avec un c11 de 308 GPa et un c33 de 270 GPa, Ti2AlC est légèrement plus anisotrope. Pour Ti2SC, l'une des 211

phases les plus rigides connues à ce jour, c11 et c33 sont de ~338 GPa et ~348 GPa, respectivement. Les prédictions de Bouhemadou & Khenata sont 10% plus élevées que ces valeurs [3].

Les constantes élastiques énumérées dans le tableau 2 ont été mesurées à l'aide de techniques acoustiques où, dans le cas de B, cellules d'enclume de diamant. La méthode la plus courante pour déterminer E à partir de la pente dans les courbes contrainte-déformation conduit généralement à des résultats inférieurs aux valeurs E réelles du MAX

En raison de leur comportement élastique non linéaire, même à des charges relativement faibles. DE tel comportements sont le principal obstacle à la mesure précise de l'E des phases MAX aux températures au-dessus de la température ambiante.

Récemment, Radovic et coll. ont fait état de modules E et de cisaillement de plusieurs MAX phases dans la Plage de température de 300 à 1 573 K ; des valeurs de modules ont été déterminées à des contraintes très basses en utilisant la résonnante spectroscopie ultrasonore (RUS). Ces chercheurs ont montré que plusieurs phases MAX contenant de l'Al et Ti3SiC2 ont un autre attribut utile : leurs propriétés élastiques ne sont pas une fonction forte de température. Par exemple, à 1 273 K, le module de cisaillement et e de Ti3AlC2 sont ≈88 % de leurs valeurs de température ambiante. À cet égard, ces valeurs ressemblent à celles des binaires. Cependant, contrairement aux binaires correspondantes, pour les phases MX, le frottement interne mesuré par RUS augmente fortement à des températures proches des températures BPT (température de transition vitreuse) observées et dépend de la composition des phases MAX. Ces résultats ont été récemment confirmés en utilisant la technique d'excitation impulsionnelle à des températures plus élevées (jusqu'à 1 773 K). La nature de la forte augmentation des frottements internes n'est pas claire, mais peut être causée par l'un ou l'autre des facteurs : mouvement à courte portée (vibrations) de dislocation ou augmentation du mouvement anharmonique d'atomes à haute température [4].

.

Tableau I-2:Les propriétés élastiqués des phases MAX [1].

Solides	Densité	G(GPa)	E(GPa)	ν	B‡(GPa)	B*(GPa)	Référence
Ti2AlC	4.1	118	227	0.19	144	186	
Ti2AlC0N0.5	4.2	123	290	0.18			74,135
V2AlC	4.81	116	235	0.20	152	201	36
Cr2AlC	5.24	102	245	0.20	138	166	136,137
	5.1	116	288				136-138
Nb2AlC	6.34	117	286	0.21	165	208	
Ta2AlC	11.46	121	292			251	136,137
Ti3SiC2	4.52	139	343-339	0.20	190	206	98,137
Ti3GeC2	5.02	142	340-347	0.19	169	179	98,137
Ti3(Si,Ge)C2	4.35	136.8	322	0.18	166	183±4	74,139
Ti3AlCN	4.2	124	297	0.20	165	226±3	74,140
Cr2GeC	4.5	137	330	0.21		219±4	74,141
	6.88	80	245	0.29	165	182±2	35,74
						169±2	85,142 ,143
V2GeV						165±2	
Ti2SC		125	290	0.16	145	191±3	142
Ti2SnC						152±3	144.145
Nb2SnC			216			180±5	35
Zr2SnC			178				62
Hf2SnC			237			169±4	62
Nb2AsC	8.05					224±2	62
Nb4AsC3	6.98	127	306				146
β-Ta4AlC3	13.2	132	324			261±2	147
Ti4AlN3	4.7	127	310	0.22	185	216	25.26
TiC0,96	4.93	205	≈500	0.19	272		75.148
Zr2SC	6.20					186	73

II.1 Propriétés élastiques :

Lorsqu'un objet est soumis à une force externe, sa forme ou sa taille change. Ce changement est appelé déformation. Tous les objets sont déformés par la force qui leur est appliquée. Cette déformation dépend plus ou moins de l'amplitude de la force et des matériaux impliqués.

II.1.1 Elasticité linéaire :

Dans la plage des petites tensions proportionnelles au stress, l'allongement est proportionnel à la force, et le comportement élastique linéaire est décrit par la loi de Hooke. Cette loi est valable dans le domaine de faible déformation, c'est-à-dire lorsque la contrainte est supprimée, l'objet reprend sa forme. En (1789-1857), la loi de Hooke a été généralisée par

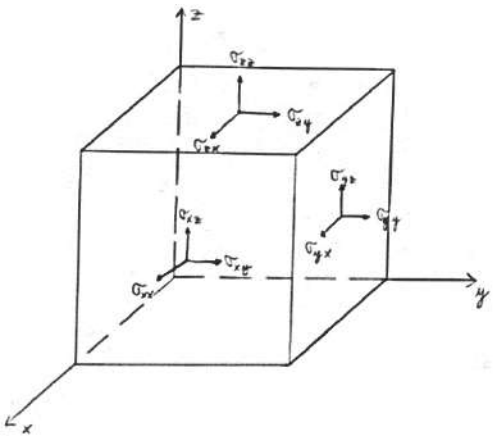


Figure I-7 représentation des tenseurs des contraintes.

Cauchy, qui a proposé de représenter chaque composante du tenseur des contraintes (σij) comme une fonction linéaire de la composante du tenseur des déformations ($\mathcal{E}$ij). [8]

La loi de Hooke est souvent écrite sous la forme : σij =Cij (2)

Où Cij est le tenseur d'élasticité (ou tenseur des rigidités)

La loi de Hooke peut être inversée pour exprimer la déformation en fonction de contraintes :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ij} \quad (3)$$

La constante de flexibilité S_{ijkl} forme un tenseur du quatrième ordre.

II.1.2 Tenseur de contrainte :

La contrainte est définie comme l'intensité de force à un point donnée du matériau. Sur une surface infinitésimale on a donc : $\sigma = \frac{\delta F}{\delta A}$ (4)

Lorsque la force est normale à la surface on parle de contrainte normale. Lorsque la force est parallèle à la surface, on a affaire à une contrainte de cisaillement.

σ est un tenseur du second ordre utilisé pour caractériser l'état de contrainte, c'est-à-dire la force interne mise en jeu entre les parties déformées du milieu. Le terme a été introduit par Cauchy en 1822 comme suit

$$\sigma = \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (5)$$

Dans le cas général, l'état de contrainte sur un élément infinitésimal du matériau est décrit par un tenseur à neuf composants

L'indice i indique la direction de la force et l'indice j indique la normale au plan sur lequel la force est appliquée. [5].

Ce tenseur est symétrique σij = σji sinon l'élément de volume subirait une accélération illimitée en rotation. Donc six des composants du tenseur des contraintes σ sont réellement indépendants.

L'une des propriétés d'un tenseur symétrique est d'être diagonalisable. Autrement dit, on peut toujours trouver un système de coordonnées pour lequel le tenseur des contraintes est représenté par une matrice diagonale :

σ1 σ2 et σ3 sont appelées contraintes principales et 1,2,3 sont les axes principaux de contrainte.

II.1.3 Tenseur de déformation :

Il s'agit d'un tenseur symétrique du second ordre utilisé pour décrire l'état de déformation local provoqué par la contrainte.

$$\varepsilon = \varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} (6)$$

En raison de la symétrie des tenseurs de contrainte et de déformation = et σij = σji . Le nombre de leurs composantes indépendantes est réduit à 6, trois composantes normales σ11, σ22 et σ33 et trois composantes de cisaillement (σ12 = σ21, σ13 = σ31).

II.1.4 Tenseur d'élasticité (rigidité) :

Il s'agit d'un tenseur de composante du quatrième ordre (81 composantes) qui peut décrire quantitativement le comportement élastique linéaire des matériaux. En raison de la symétrie des tenseurs de contrainte et de déformation (εij =εij et σij = σji), le tenseur de rigidité est réduit à 36 composants (matrice 6 × 6 composants), donc Cijkl = Cjikl = Cijlk = Cjilk (donc, Sijkl = Sjikl = Sijlk = Sjilk). Afin de simplifier la notation matricielle des composantes rigides, Voigt propose d'utiliser m au lieu de kl pour ij, et n au lieu de kl. Les deux exposants m et n varient entre 1 et 6. Le tableau suivant montre la correspondance entre ces indices.

Notation tensorielle (ij)	11	22	33	23 (ou 32)	13 (ou31)	12 (21)
Notation matricielle (mn)	1	2	3	4	5	6

La notation de Voigt précédente peut convertir le tenseur de contrainte et de déformation en un vecteur à 6 composantes, et peut convertir la loi de Hooke en la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56}\\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66}\end{bmatrix} . \begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \quad (7)$$

Pour des considérations thermodynamiques Cmn = Cnm cela rend la matrice C (et donc S) symétrique par rapport à sa diagonale principale, réduisant ainsi le nombre de constantes indépendantes à 21. Une autre réduction est causée par la symétrie du cristal, et a pour effet de réduire le nombre de constants élastiques indépendants. Ceci est étroitement lié à la symétrie de la structure cristalline montrée dans le tableau ci-dessous

Tableau I-3: Le nombre de constants élastiques en fonction de la structure cristalline

STRUCTURES CRISTALLINE	LE NOMBRE DE CONSTANTES
MONOCLINIQUE	13
TRICLINIQUE	21
ORTHORHOMBIQUE	9
TÉTRAGONAL	6 ou 7
HEXAGONALE	5
CUBIQUE	3

Ces Propriétés sont limitées aux systèmes symétriques cubiques et tétragonaux, et leurs nombres constants sont réduits à 3 et 6 composants, respectivement.

II.2 Déformations locales (strains) :

La déformation locale normalisée dans un volume soumis à de contraintes est généralement notée ε. Elle représente la variation dans les positions relatives entre points voisins du matériau.

Cas unidimensionnel :

Au niveau infinitésimal et unidimensionnel la déformation locale est définie par la variation de longueur L :

$$d\epsilon = \frac{dL}{L} \quad (8)$$

Lors d'un processus d'élongation d'une longueur L_0 à L la déformation naturelle est alors l'intégrale :

$$\epsilon = \int_{L_0}^{L} d\epsilon = \int_{L_0}^{L} \frac{dL}{L} = \ln(\frac{L}{L_0}) \text{ (9)}$$

Le nom courant utilisé dans la littérature anglaise est true strain, logarithmic strain or Hencky strain.

On définit également la déformation *nominale* (ou ingénieur techique) par la relation :

$$e = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \text{ (10)}$$

On en déduit la relation :

$$\epsilon = \ln(e + 1) \text{ (11)}$$

Généralisation

De manière générale lorsqu'un volume subi une déformation au niveau macroscopique chaque position **x** dans le volume est transformé en une nouvelle position **x'** = u(**x**).

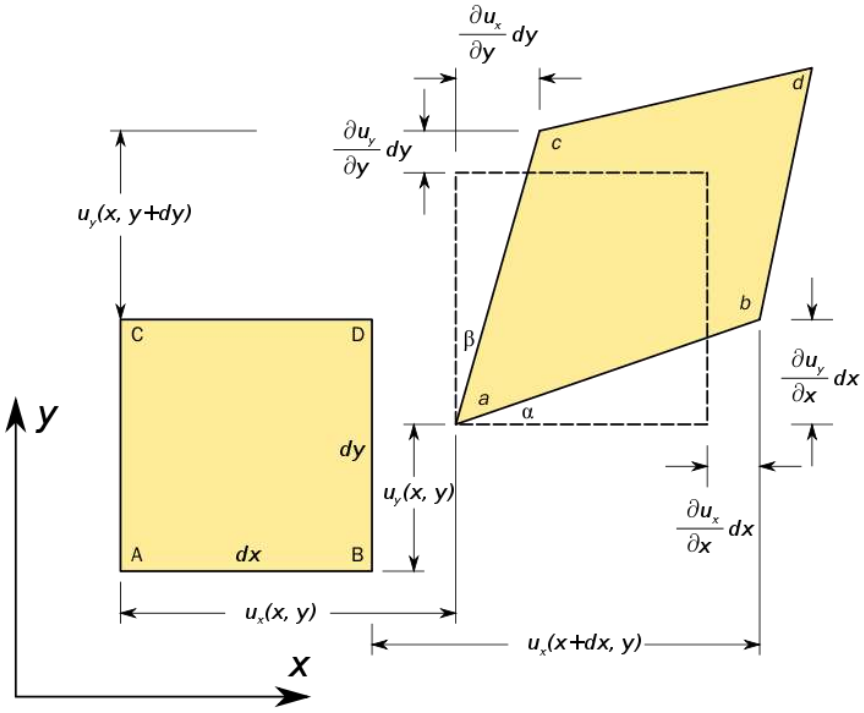


Figure I-8 Représentation du changement de positions lors d'une déformation.

La déformation locale est alors définie par :

$$\epsilon = \frac{\partial}{\partial x}(\text{u(x)-x}) \text{ (12)}$$

En considérant le cas des petites déformations ε peut être traité comme un tenseur :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Où :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \quad (14)$$

Comme le tenseur des contraintes, celui des déformations locales est symétrique $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$

II.3 Propriétés mécaniques pour les structures hexagonales à pression nulle :

En raison de la symétrie cristalline, le nombre de groupe d'espace

P63/mmc des phases MAX diminue à 5, par constantes élastiques uniques, à savoir C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33} et C_{44}. [6].

Pour un cristal hexagonal compact, les critères de stabilité élastique sont [8] :

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{33} > 0$$

$$C_{11}$$

$$C_{11} + C_{12} + C_{33} > 0$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$$

Les valeurs Cij des trois composantes remplissent ces conditions, indiquant ainsi La stabilité mécanique des structures.

Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (15)$$

Nous voulons noter que ces composés présentent une forte anisotropie.

Les modules de compression β, de cisaillement G, de Young E et le coefficient de Poisson ϑ peuvent être calculés par les formules suivantes :

$$\beta = \frac{2}{9}[C_{11} + C_{12} + 2C_{13}] \quad (16)$$

$$G = \left\{ C_{44} \left[\frac{C_{44}(C_{11} - C_{12})}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}} (17)$$

$$E = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}{}^2](C_{11} - C_{12})}{C_{11}(C_{33} - C_{13}^2)} (18)$$

$$\vartheta = \frac{C_{12}(C_{33} - C_{13}^2)}{2C_{44}} (19)$$

Le module de cisaillement G représente la capacité d'un matériau à résister à la déformation élastique, qui est liée à la flexion des liaisons dépend des propriétés de ces liaisons et diminue en fonction de l'iconicité.

La résistance au cisaillement représentée par G diminue toujours dans le sens croissant Étudiez le volume du système.

Le module de Young (E), défini comme la contrainte et la déformation, généralement utilisée pour fournir une mesure de la rigidité d'un solide.

Coefficient de Poisson ϑ mesuré la stabilité du cristal au cisaillement. Lorsque le coefficient de Poisson est compris entre -1 et +0,5, le matériau est dit covalent.

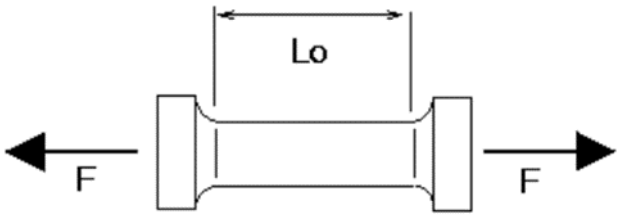
Le nombre de Poisson ϑ vaut approximativement 1/3 pour les métaux et est toujours inférieur à 1/2 pour tous les corps isotropes.

Une valeur élevée est liée à la ductilité, tandis qu'une valeur faible indique la fragilité du composé.

II.4 Comportement mécanique des matériaux - Relation entre la contrainte et la déformation :

II.4.1 Contrainte/déformation technique (Engineering strain/stress) :

Dans le cas d'un test de traction uni-axial on définit un nouveau type de contraintes/déformations, dîtes "techniques" (engineering strain/stress). Il s'agit en fait de valeurs directement déduites des paramètres expérimentaux. Les éprouvettes de test on généralement la forme suivante :



Si A0 est la section de la zone en déformation alors les contraintes/déformations techniques sont :

Contrainte technique : force divisée par la section initiale de l'éprouvette F/A0

Déformation technique : allongement divisé par la longueur initiale ΔL/L0

II.4.2 Contrainte/déformation logarithmique (ou vraie) (True strain/stress) :

Toujours dans le cas de tests en traction uni-axiaux on définit les contraintes et déformations logarithmiques en tenant compte de l'évolution de la géométrie ; en particulier de la section réelle et de l'élongation réelle à chaque instant.

Ces valeurs sont aussi appelées contraintes/déformations vraies. Dans les logiciels de simulation numérique c'est en général la relation contrainte vraie vs déformation vraie qui est nécessaire pour décrire le modèle matériau utilisé [9].

En écrivant les équations pour les contraintes/déformations vraies on constate que ces dernières peuvent s'exprimer en fonction des contraintes/déformations techniques par les formules :

Déformation logarithmique (true strain) : $\varepsilon_{true} = \ln(1 + \varepsilon_{eng})$ (20)

Contrainte logarithmique (true stress) : $\sigma_{true} = \sigma_{eng}(1 + \varepsilon_{eng})$(21)

On considère les contraintes/déformations techniques ou logarithmiques on obtient des graphes avec une allure un peu différente.

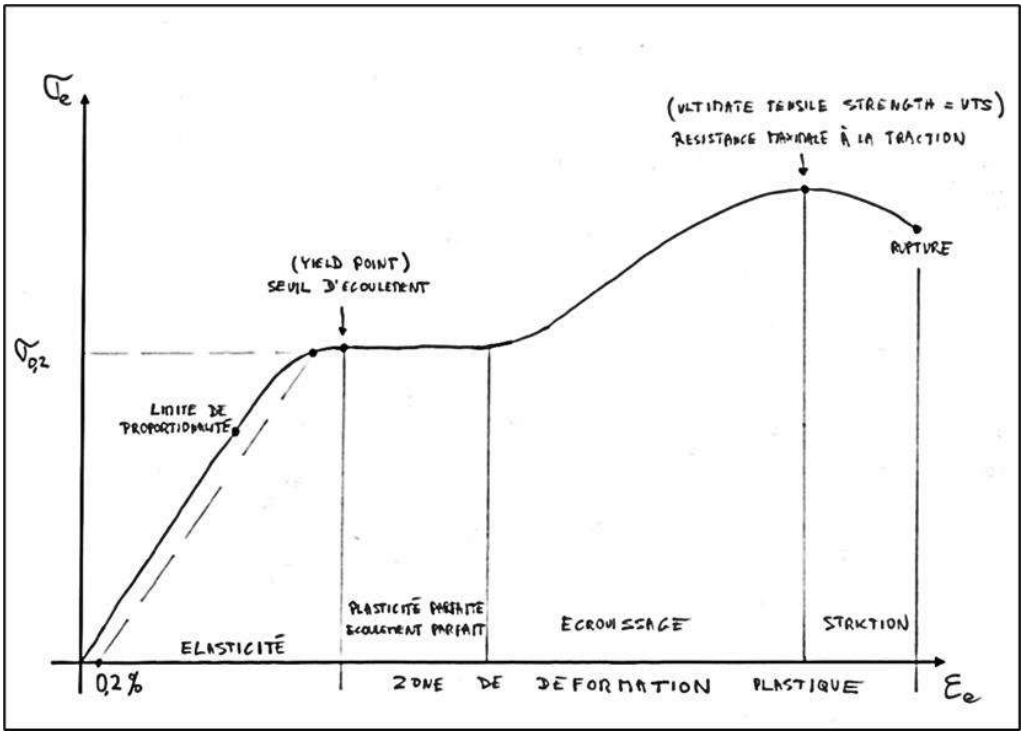


Figure I-9: Graphique de la contrainte en fonction de la déformation [5].

II.5 Approche théorique :

Les constants élastiques des phases MAX n'ont pas été publiés, car aucun monocristallin à grande échelle n'est fabriqué dans les expériences à ce jour.

À partir des constantes élastiques dérivées, plusieurs propriétés élastiques d'un poly-cristal, y compris les modules élastiques (β, G, E) et le rapport de Poisson ϑ, sont calculées à l'aide de certaines approximations de Hill, comme Voigt, Reuss et approximations.

Le module de cisaillement de Voigt (GV) le module de cisaillement de Reuss (GR) pour le système cristallin hexagonal sont exprimés comme suit :

$$G_V = \frac{1}{2}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}) + \frac{1}{5}(2C_{44} + C_{66}) \text{ (22)}$$

$$G_R = \frac{15}{4(2S_{11}+S_{33})-4(S_{12}+2S_{13})+3(2S_{44}+S_{66})} \text{ (23)}$$

Où Sij sont les constantes de flexibilité.

Le module de compression Voigt (β_V) et de Reuss (β_R) sont calculés comme suit :

$$\beta_V = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + 0{,}5C_{33}) \text{ (24)}$$

$$\beta_R = \frac{1}{(2C_{11}+S_{33})+2(S_{12}+2S_{13})} \text{ (25)}$$

Le cisaillement Hill (GH) et le module de compression (β_H) sont définis comme suit :

$$\mathrm{G_H} = \frac{1}{2}(\mathrm{G_V} + \mathrm{G_R}) \text{ (26)}$$

$$\beta_\mathrm{H} = \frac{1}{2}(\beta_\mathrm{V} + \beta_\mathrm{R}) \text{ (27)}$$

Les E et ϑ sont estimés à l'aide des relations suivantes :

$$\mathrm{E} = \frac{\mathbf{9}\beta\mathbf{G}}{3\beta+\mathrm{G}} \text{ (28)}$$

$$\vartheta = \frac{3\beta-2\mathrm{G}}{2(3\beta+\mathrm{G})} \text{ (29)}$$

En pratique, la différence entre les résultats utilisant ces trois approximations est généralement suffisamment faible (négligeable) [9].

II.6 Approche ab-initio de cacul des propriétés élastiques du matériau :

II.6.1 Approche de la fonctionnelle de la densité périodique DFT :

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie des systèmes à plusieurs corps corrélés, et est largement utilisée dans la science des matériaux, la physique et la chimie, et montre un fort pouvoir dans la compréhension et la prédiction des propriétés et comportement. Il peut estimer la structure électronique du système à plusieurs électrons à partir d'atomes, moléculaire, à la matière condensée, où les propriétés d'un système à plusieurs électrons peuvent être exprimées sous la forme fonctionnelle de la densité électronique spatialement dépendante.

La DFT est issue d'un modèle développé par Thomas et Fermi en 1927. Le modèle indique que toutes les propriétés électroniques du système peuvent être calculées en fonction de sa densité électronique. Par la suite, le modèle a été amélioré par Dirac et Slater. Mais en 1964,

Hohenberg et Kohn d'une part, et Kohn et Sham d'autre part, ont établi la forme théorique sur laquelle se fonde la DFT utilisée aujourd'hui [5].

La méthode DFT remplace la fonction d'onde multiélectronique (qui dépend de 3N variables où N est le nombre de particules dans le système à étudier) par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ (qui dépend de trois variables : x, y et z) ou elle est utilisée comme quantité de base pour le calcul.

Par définition, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est le nombre d'électrons par unité volume, qui détermine la probabilité de trouver l'un des n électrons dans l'élément de volume.

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r}, \overrightarrow{r_2}, \ldots\ldots, \overrightarrow{r_n})|^2 \overrightarrow{dr} \ldots\ldots \overrightarrow{dr_n} \quad (30)$$

$\rho(\vec{r})$ Est une fonction positive qui dépend des coordonnées (x, y, z) de l'espace.

L'étape critique de son développement a eu lieu en 1964 : Hohenberg et Kohn ont formulé deux théorèmes de base où il suffit de décrire l'état fondamental d'un système avec l'interaction des électrons en définissant la densité d'une seule particule (un seul électron) $\rho(\vec{r})$ comme une variable, par exemple, que toutes les propriétés d'un système peuvent être considérées comme des fonctionnelles uniques de $\rho(\vec{r})$..
En 1965, Walter Kohn et Lu Jeu Sham ont introduit le concept de kohn- Sham de DFT, qui réduisent le problème à plusieurs corps d'électrons en interaction dans un potentiel externe statique à un problème traitable d'électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel efficace et est exprimé comme suit :

$$\left[-\frac{h^2}{m}\nabla^2 + V(\mathrm{r}) + V_H(r) + V_{XC}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_{i(r)} \quad (31)\ [1]$$

Où V(r) signifie l'interaction entre les noyaux et les électrons, $V_H(r)$ est l'énergie Hartree (ou Coulomb) qui représente l'interaction entre les électrons, et $V_{XC}(r)$ est l'énergie d'échange-corrélation.

H_{KS} est l'Hamiltonien de Kohn- Sham définit par :

$$H_{KS}(\vec{r}) = \left[-\frac{h^2}{m}\nabla^2 + V(\mathrm{r}) + V_H(r) + V_{XC}(r)\right] = -\sum_{i=1}^{n}\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (32)$$

Avec le potentiel effectif :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{e-e}^{classique}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (33)$$

La densité électronique est déterminée à partir des N fonctions mono-électroniques $\phi_i(\vec{r})$:

$$\rho[\vec{r}] = \sum_{i=1}^{n}|\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (34)$$

II.6.2 Fonctionnelles d'échange et de corrélation :

La principale difficulté pour résoudre l'équation de Kohn-Sham est de déterminer les expressions analytiques des fonctionnelles $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Dans ce cas, diverses approximations ont été proposées.

La première approximation proposée par Kohn et Sham est l'approximation de densité locale (LDA) où la fonctionnelle ne dépend que de la densité à la coordonnée.

II.6.3 Approximation de la densité locale (LDA) :

LDA propose que la densité ρ(r) d'un gaz d'électrons est localement constant et uniforme en considérant un système électronique non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie E_{xc} est définie par la relation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})\overrightarrow{dr} \quad (35)$$

Avec la densité d'échange et de corrélation : $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ (36)

L'énergie d'échange : $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \frac{-3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}[\rho(\vec{r})]^{1/3}$ (37)

Bien que LDA ait remarquablement réussi dans les propriétés de l'état fondamental de large gamme parce que la densité électronique change doucement, ce n'est pas une très bonne approximation dans les systèmes avec une densité électronique à fort gradient.
Par conséquent, le gradient de densité électronique est pris en compte dans la fonction améliorée de l'énergie d'échange-corrélation de LDA : approximations par gradient généralisé (GGA), qui fournit généralement une prédiction précise des géométries moléculaires et les énergies de l'état fondamental.

II.6.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'échange et de la corrélation de la GGA sont :

$$E_{xc} = E_x[\rho, \nabla\rho] + E_c[\rho, \nabla\rho] \quad (38)$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation utilisée en physique du solide :

$$E_x^{PBE} = \int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_x^{unif}[\rho]F_x(s)\overrightarrow{dr} \quad (39)$$

Facteur d'augmentation corrigeant la LDA à haute densité :

$$F_x(s) = 1 + K - \frac{K}{1+bs^{2/K}} \quad (40)$$

Avec :

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2K_F\rho} \; ; \; \varepsilon_x^{unif} = \frac{-3e^2K_F}{4\pi} \text{ et } K_{F=(3\pi^2\rho)^{1/3}} \; ; \; K = 0{,}804 \text{ et } b = 0{,}2195 \quad (41)$$

L'expression de la fonctionnelle de corrélation :

$$E_c^{PRE} = \int \rho(\vec{r})\left[\varepsilon_c^{unif}[\rho] + H\right]\overrightarrow{dr} \quad (42)$$

Avec :

$$H = \gamma \log\left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4}\right]\right] ; A = \frac{\beta}{\gamma}\left[exp\left(-\varepsilon_c^{unif}/\gamma\right) - 1\right]^{-1} \quad (43)$$

$$\gamma = 0{,}03109 \text{ Et } \beta = 0{,}066724$$

Aucune des fonctionnelles proposées en échange et corrélation ne mène toujours à des résultats systématiquement améliorés pour toutes les propriétés d'un système. Par exemple, la LDA et la GGA sous-estiment considérablement la bande interdite dans les semi-conducteurs et les isolants, tandis que l'hybride fonctionnel donne généralement les valeurs les plus raisonnables. En fait, comment traiter V_{XC} (r) plus précisément avec un coût de calcul acceptable est toujours l'un des sujets de recherche très actifs en physique.

II.6.5 Présentation du code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) :

Il s'agit d'un code de modélisation numérique qui utilise un calcul ab-initio DFT périodique où le modèle géométrique de supercellule représente les systèmes périodiques infinis.

Il comprend les fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation : LDA et GGA (PBE, RPBE, PW91…) et autres.

II.7 Etude DFT des phases MAX :

II.7.1 Étude de la théorie fonctionnelle de densité des Phases MAX :

Il convient de noter que presque tous les calculs ab initio, dans le domaine des matériaux y compris les phases MAX, sont effectués en utilisant DFT en raison de la grande précision et le coût acceptable du calcul par rapport aux méthodes traditionnelles, telles que la théorie Hartree-Fock [10].

En raison de leur haute précision et de leur faible coût de calcul, les codes VASP (Vienna ab initio calcul package) et CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) basés sur la méthode des ondes planes pseudo potentielles sont utilisés pour la plupart des études DFT des phases MAX, Étant donné que la fonction de corrélation d'échange GGA (Generalized Gradient Approximation) fournit généralement une prédiction des caractéristiques de volume plus précise que LDA (Local Density Approximation), la première sous la forme de PW911 ou PBE est généralement utilisée dans la recherche réelle.

Partie Calcul

III ETUDE DES PROPRIETES ELASTIQUESDES DU MATETIAU PHASES MAX Cr_2AlC :

Introduction :

Dans cette partie, nous analysons les résultats obtenus de nos calcule des propriétés structurales et élastiques de la phase max du matériau Cr_2AlC sous l'effet de la pression.

Ces propriétés sont prédites par un calcul *ab initio* basé sur la méthode pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique implémentée dans le code de calcul CASTEP.

Ce calcul nous permet de mieux comprendre les changements des propriétés structurales et mécaniques que subisse ce matériau à l'échelle microscopique sous l'effet de la pression.

Notons que la phase max du composé est représentée par le modèle géométrique périodique de supercellule contenant un nombre plus élevé d'atomes afin de converger vers la structure réelle. L'emploi de ce modèle nécessite un temps de calcul long pour optimiser la structure et atteindre la structure géométrique d'équilibre.

L'importance de ces propriétés tient au fait qu'elles décrivent complètement les propriétés mécaniques des solides et qu'ils contrôlent les forces qui sont à l'origine des déformations. Le calcul *ab initio* exploite la microstructure cristalline et périodique du matériau phase max.

III.1 Description de la structure cristalline du matériau phase MAX Cr_2AlC :

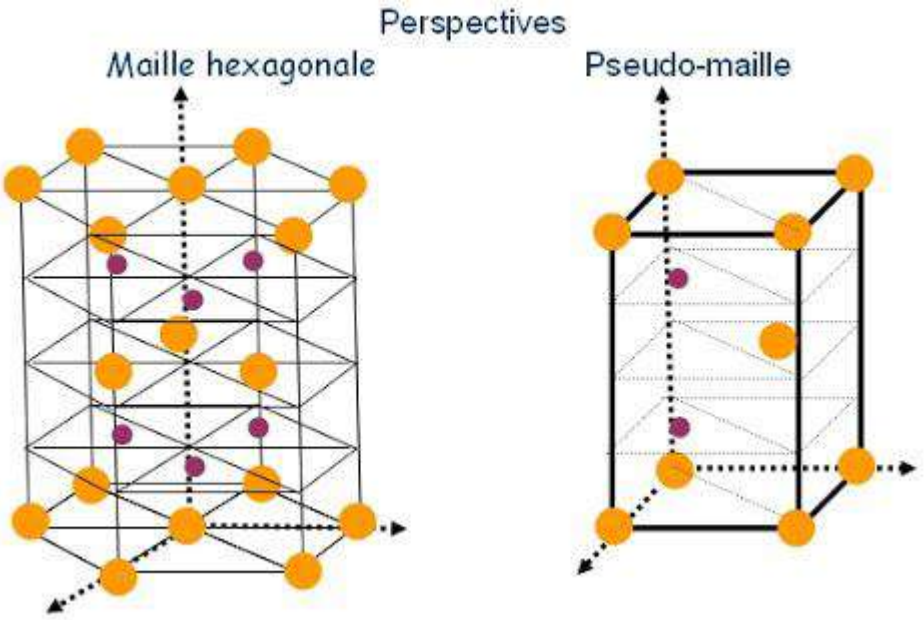
La phase MAX Cr2AlC a des propriétés remarquables à la fois métallique et céramique. Elle adopte la structure cristalline est un cristal hexagonal

Figure III 1 et Figure III 2 décrite par les paramètres de maille relevés après l'optimisation de la supercellule :

a=2,843004 A; b=2,843004 A; c=12,707956A.

$\alpha=\beta=90°$; $\gamma=120°$.

Cr2AlC appartient au groupe de symétrie P63/MMC(N□ 194), décrit par 24 opérations de symétrie.



(a) (b)

Figure III-1 : (a) Maille élémentaire, (b) conventionnelle de la structure hexagonale compacte (HC).

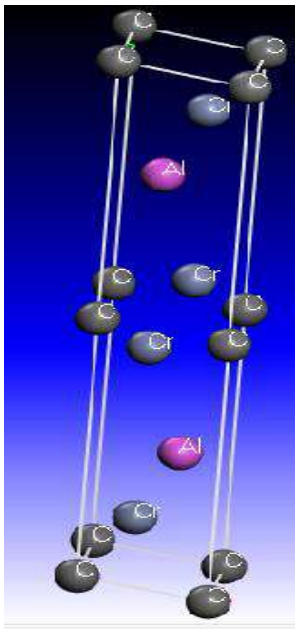


Figure III-2 : Maille élémentaire de la structure cristalline du Cr_2AlC visualisé par Materials studio.

Les positions des éléments qui constituent la phase MAX, sont déterminées par DRX, et stockées dans un fichier souvent d'extension cif (cristallographie information file), publié et stocké dans la base de données du centre de données de cristallographies de Cambridge (CCDC). Dans la maille conventionnelle du Cr_2AlC les coordonnées des différentes atomes sont C(0 ;0 ;0.5), C(0 ;0 ;1), Al(2/3 ;1/3 ;1/4), Al(-2/3 ;-1/3 ;3/4), Cr(1/3 ;2/3 ;0.41), Cr(1/3 ;-2/3 ;0.91), Cr(2/3 ;1/3 ;-0.41), Cr(-2/3 ;-1/3 ;0.08).

Nous avons téléchargé le fichier cif correspondant à notre structure de Cr_2AlC et visualisé par le logiciel Materials Studio en suivant les étapes décrites dans les Figure III-3 et Figure III-4.

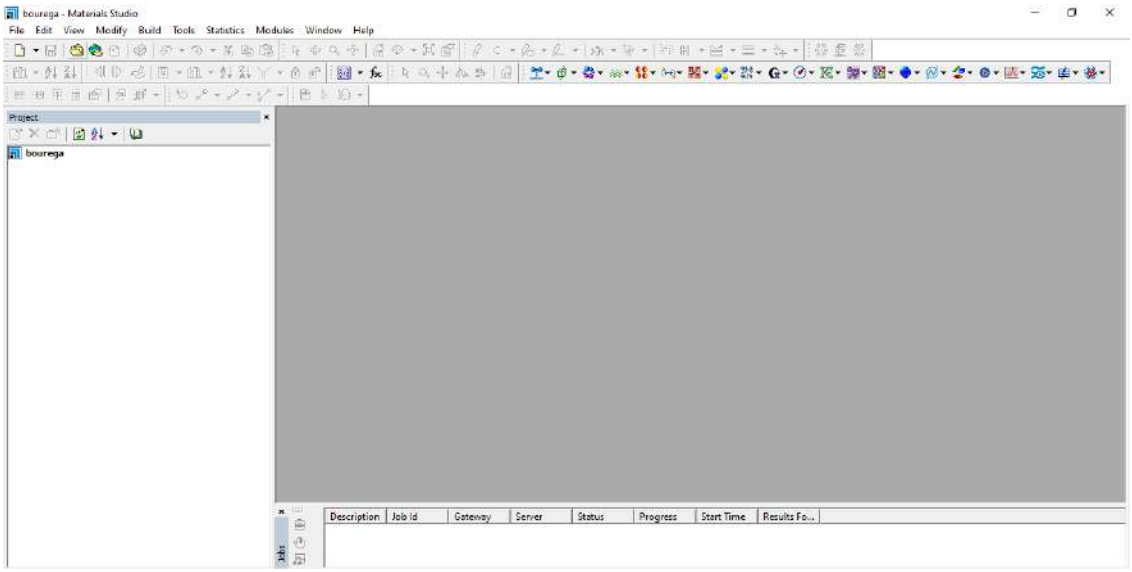


Figure III-3 : Ouverture du logiciel Marerials Studio.

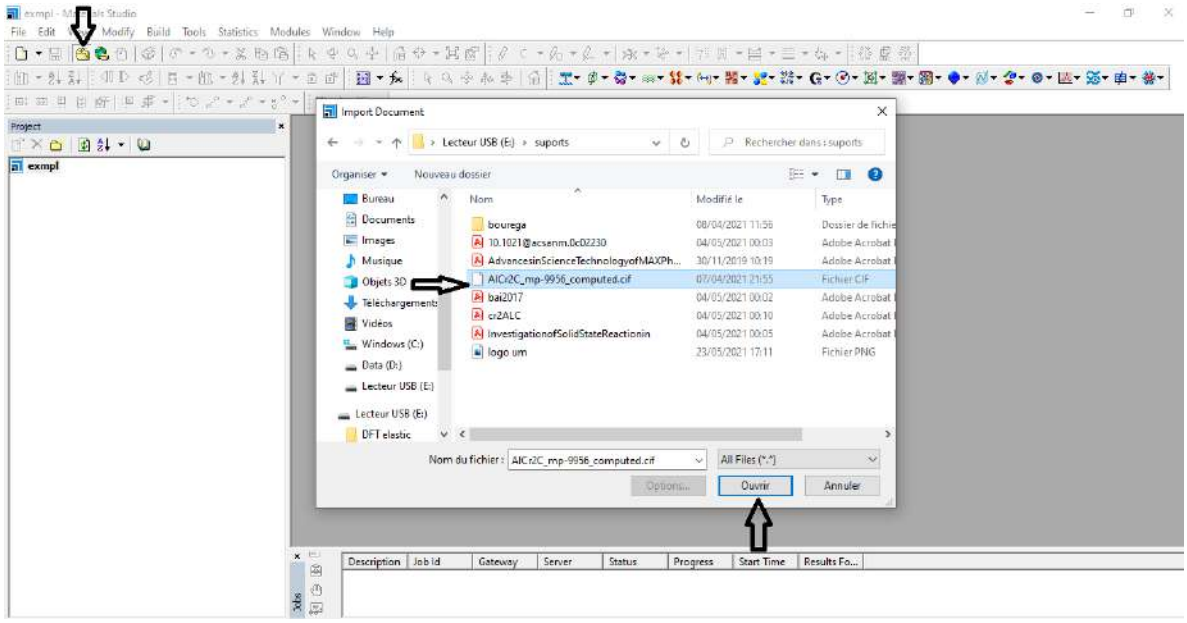


Figure III-4 : Sélection du fichier cif à utiliser.

Le programme Mercury (CDCC) est capable de visualiser ce fichier.

Dans notre cas, la symétrie de la structure est tirée à partir du fichier cif en utilisant le logiciel Matérials studio selon les étapes suivantes :

1. Build
2. Symmetry
3. Find Symmetry

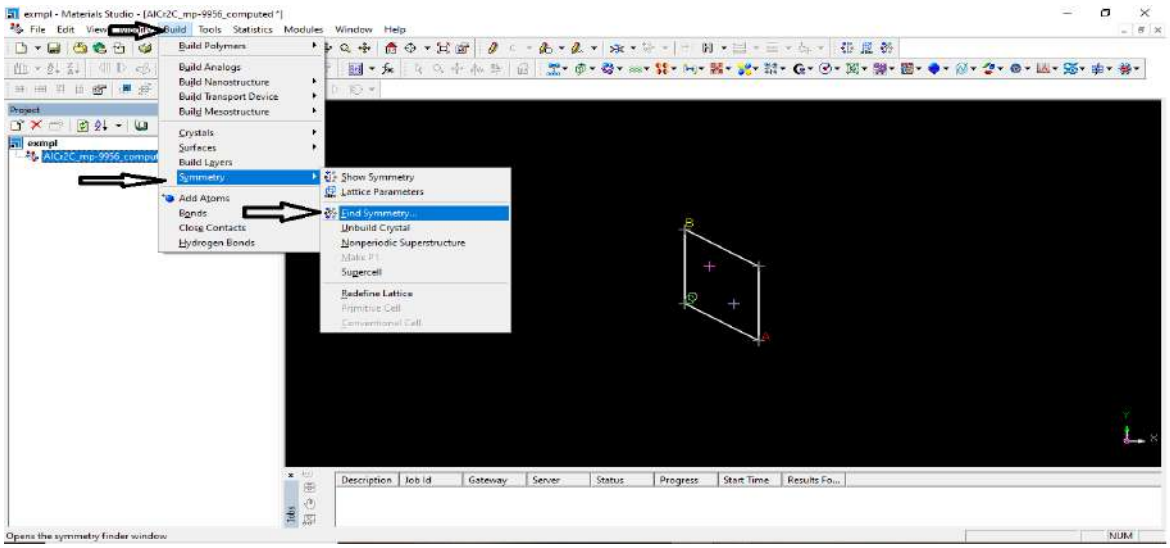
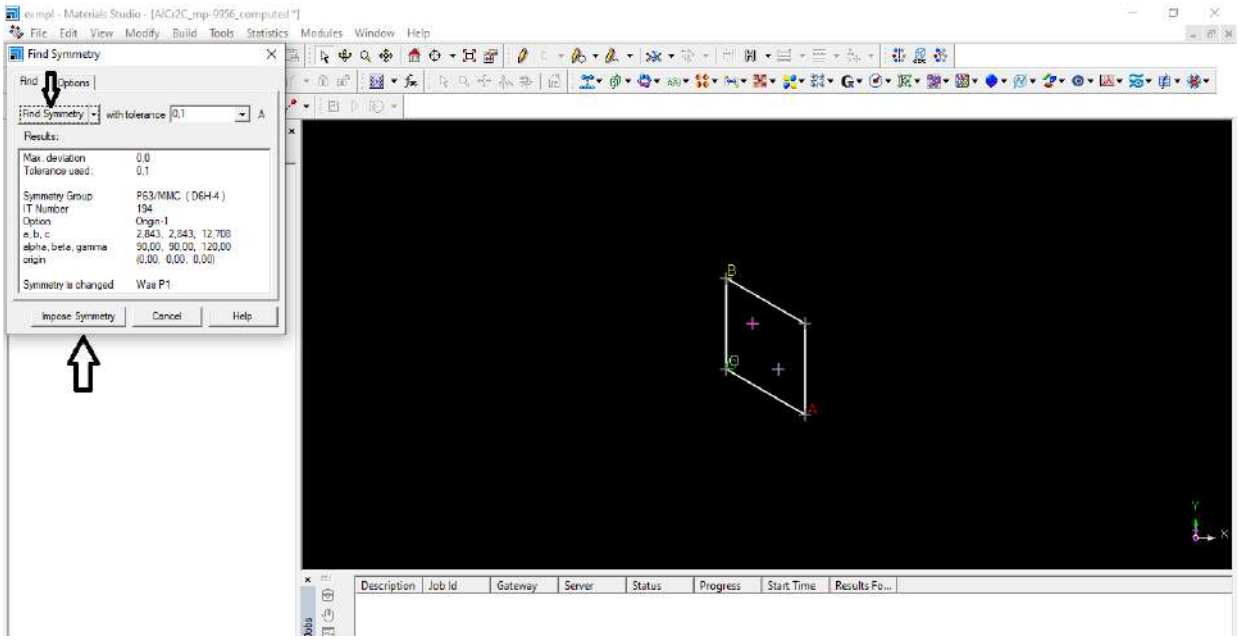
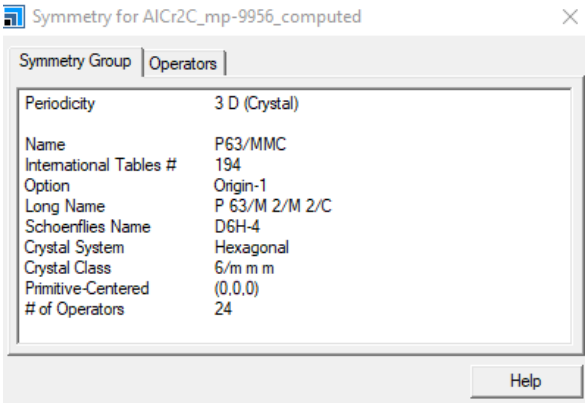


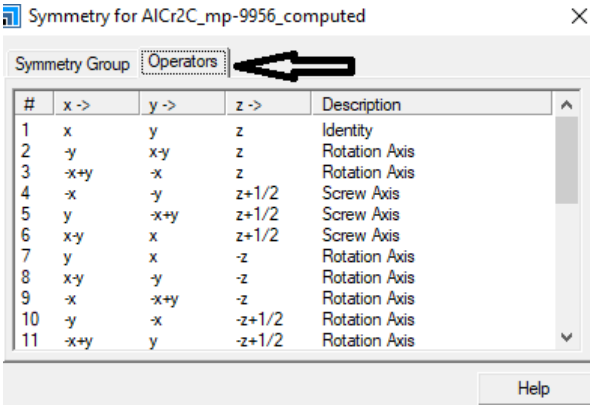
Figure III-5 : Visualisation des paramètres de la maille.



(a)



(b)



(c)

Figure III-6 : (a) affichage de la symétrie, (b) du groupe de symétrie, (c) et des opérations de symétrie.

Avant de commencer les calculs des propriétés élastiques, il est impératif de passer par une étape d'optimisation géométrique de la structure :

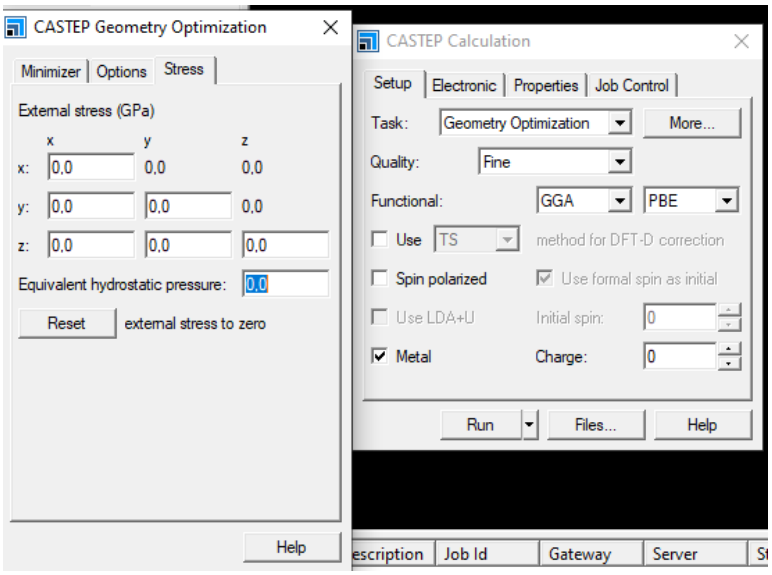
III.2 Optimisation géométrique de la structure :

L'étape d'optimisation géométrique est nécessaire. En effet, la contrainte (pression) appliquée à la structure engendre des déformations au volume (compression, allongement et cisaillement) et a la forme. Par conséquent, il faut trouver la forme géométrique optimale en utilisant la minimisation d'énergie totale de la structure. Dans Materials Studio cette tâche est réalisée en suivant les étapes :

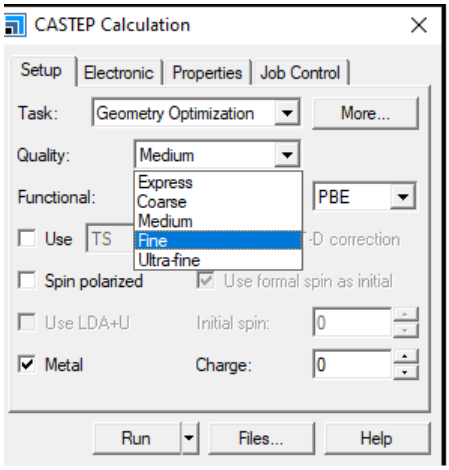
1. On choisit le code CASTEP.
2. Puis Calculation.

On modifie les paramètres d'optimisation géométrique en utilisant la fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA-BPE et en imposant la pression appliquée à la structure représentée par la supercellule. Une fois l'optimisation est achevée ; on obtient un fichier d'extension CASTEP comprennent les données de la maille optimisée (a,b,c) .

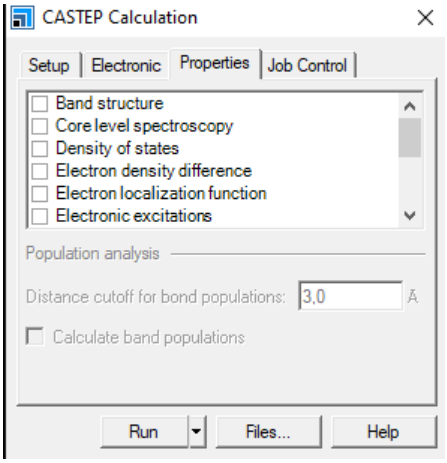
3. A la fin des modifications on appuie sur Run afin de commencer l'optimisation.



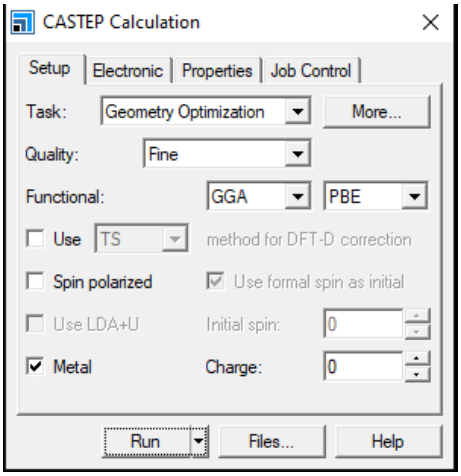
(a)



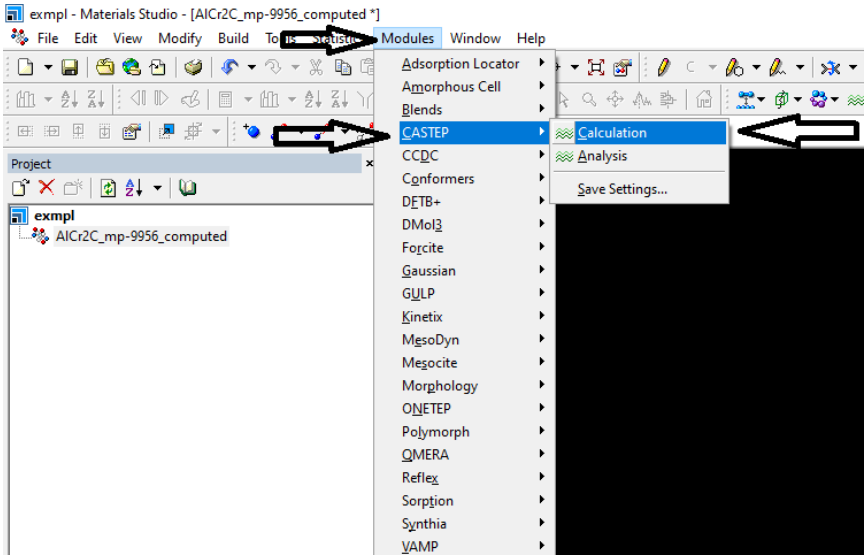
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure III-7 : (a) ouverture du code CASTEP, (b), (c), (d) et (e) les paramètres modifiés avant l'optimisation.

Le logiciel indique le lancement de l'optimisation.

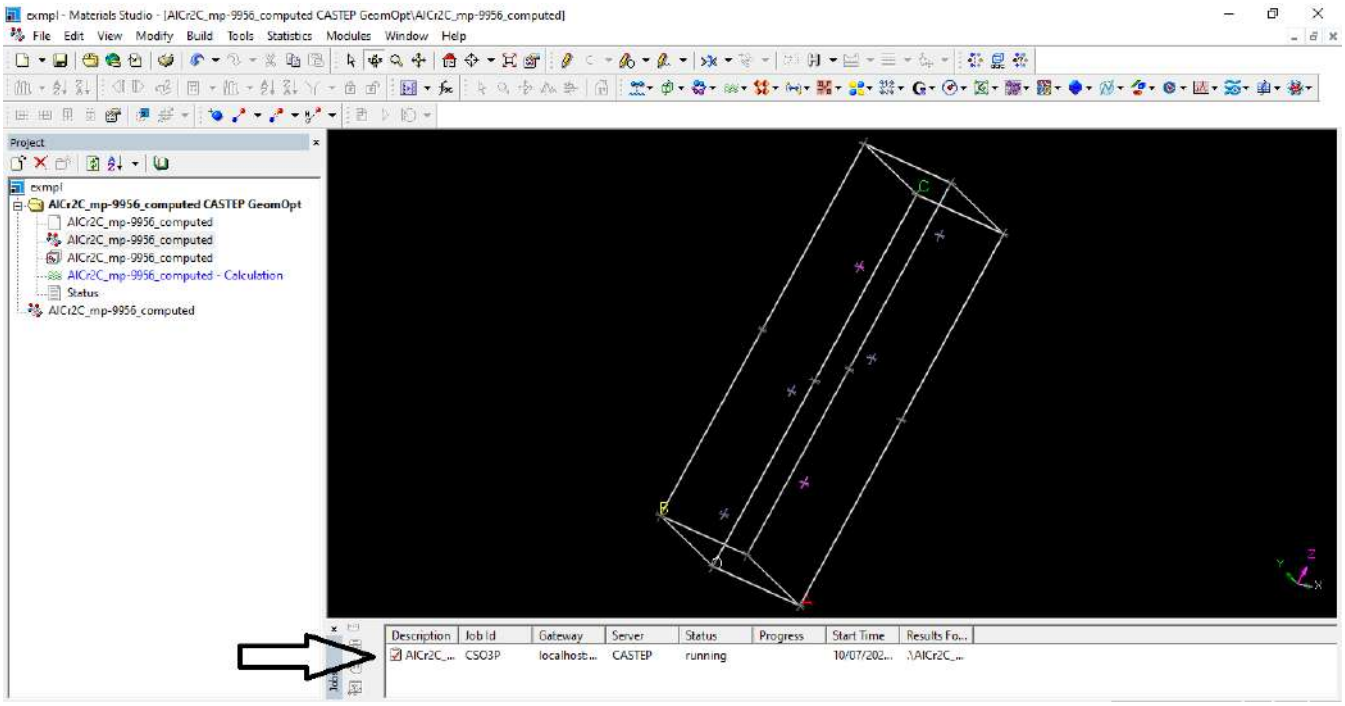


Figure III-8 : Optimisation en cours.

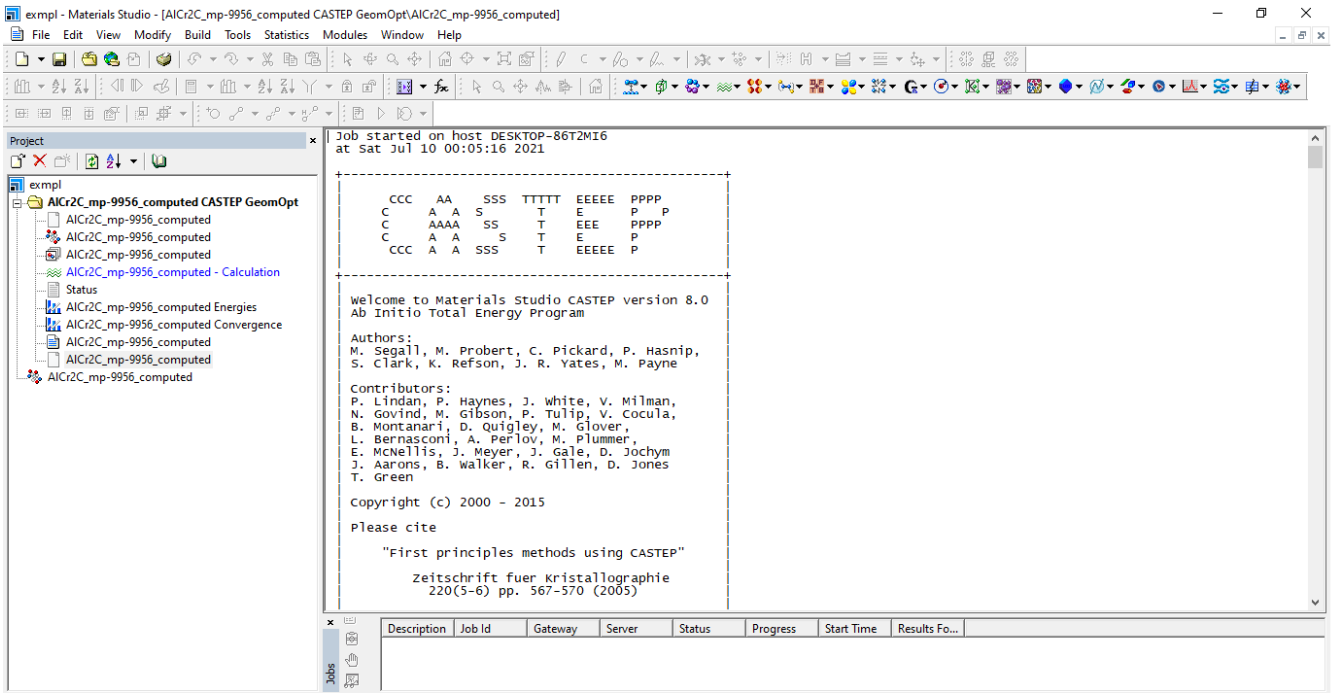
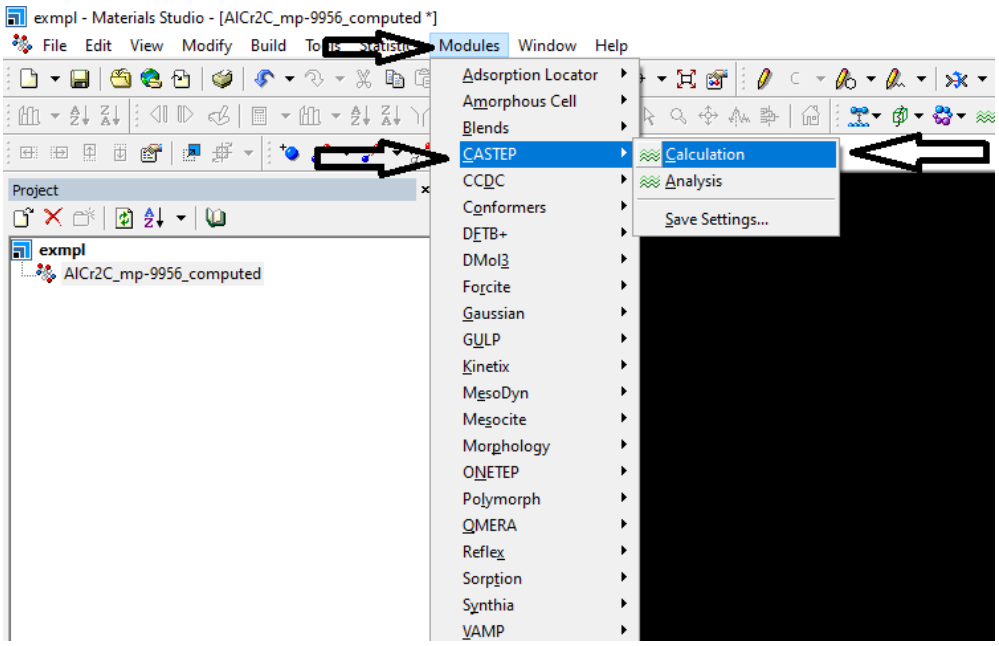


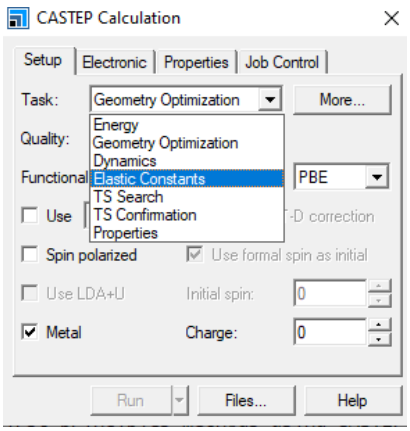
Figure III-9 : fin de l'optimisation.

III.3 Calcul des tenseurs l'élasticité :

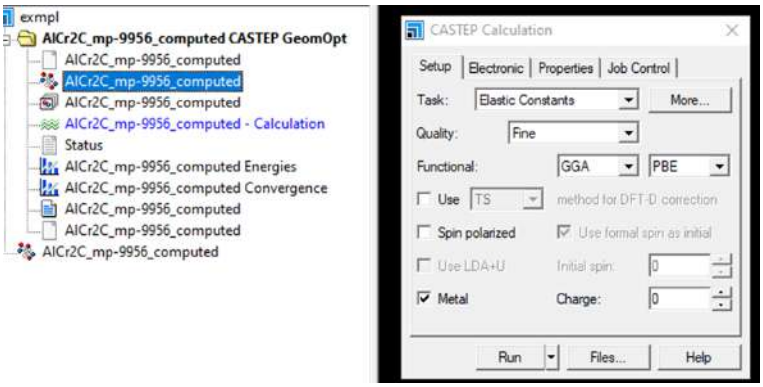
On passe maintenant à l'étape du calcul des propriétés élastiques de la structure optimisée, on va suivre les mêmes étapes que pour l'optimisation mais cette fois ci, on va choisir l'option propriétés élastiques plutôt qu'optimisation de la géométrie Figure III-10 (c). À la fin, on lance le calcul Figure III-11. Vers la fin du calcul le logiciel affiche les valeurs des paramètres recalculés Figure III-12.



(a)



(b)



(c)

Figure III-10 : (a) choisir l'option calcul avec le code CASTEP, (b) sélectionné l'élément optimisé, (c) choisir la tâche du calcul des propriétés élastiques.

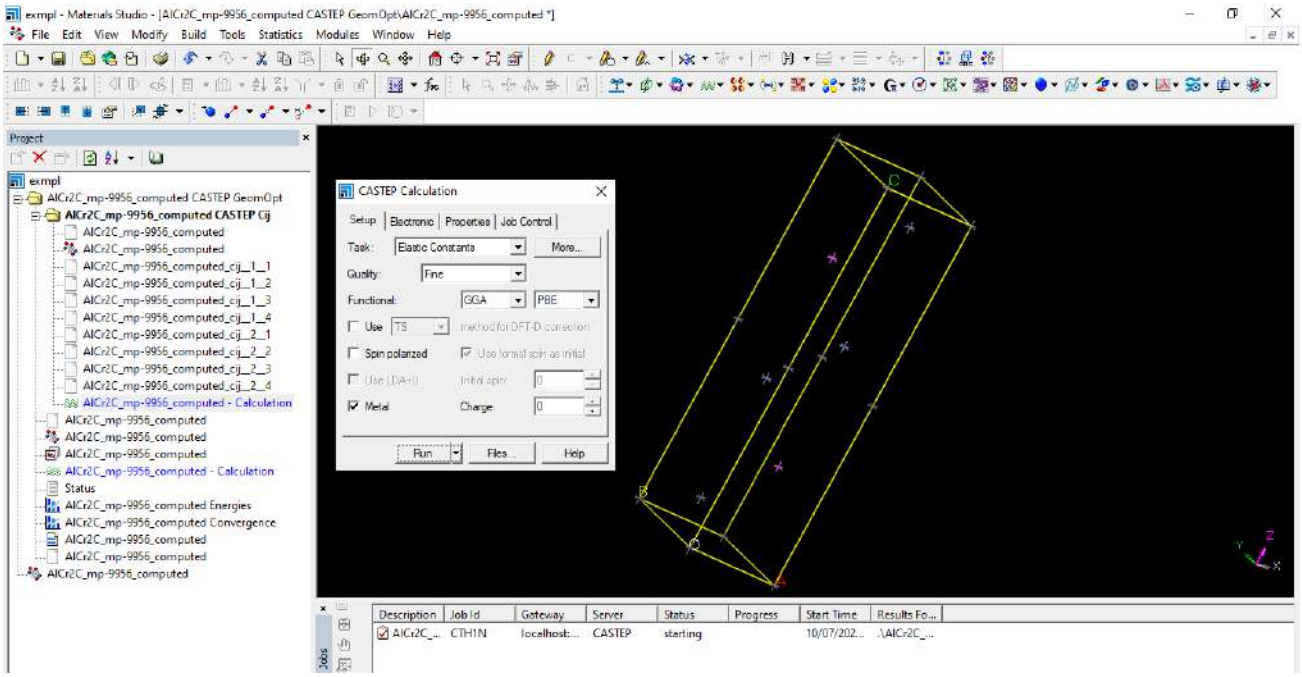


Figure III-11 : Lancement du calcul

Les propriétés élastiques sont calculées et affichées ainsi que les tenseurs Cij et Sij.

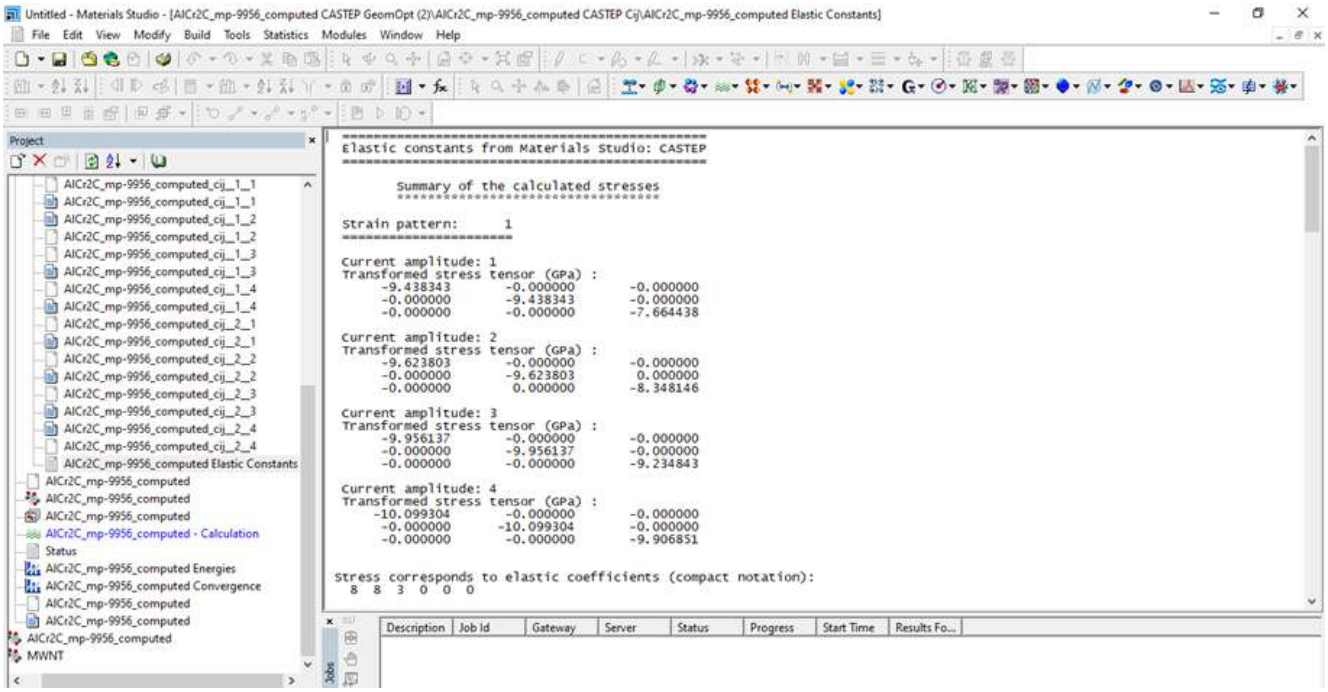
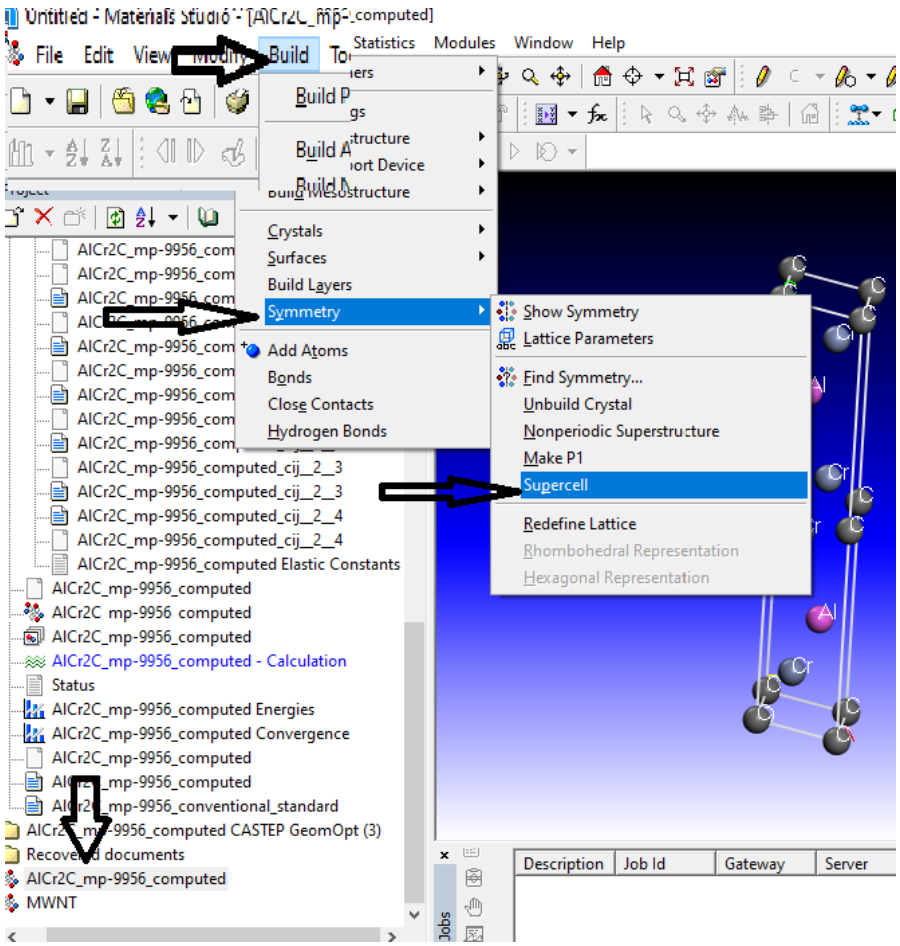


Figure III-12 : Les résultats du calcul.

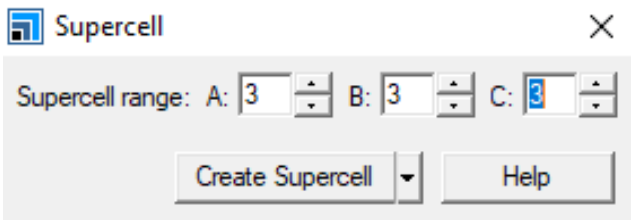
III.4 Augmentation de la taille de la supercellule :

Afin d'étudié l'effet de la taille de la cellule sur les propriétés élastiques, on doit augmenter la taille de la cellule dans les trois directions (augmentation du nombre de maille).

Le code CASTEP permet de variée le nombre de maille comme indique la *Figure III-13*.



(a)



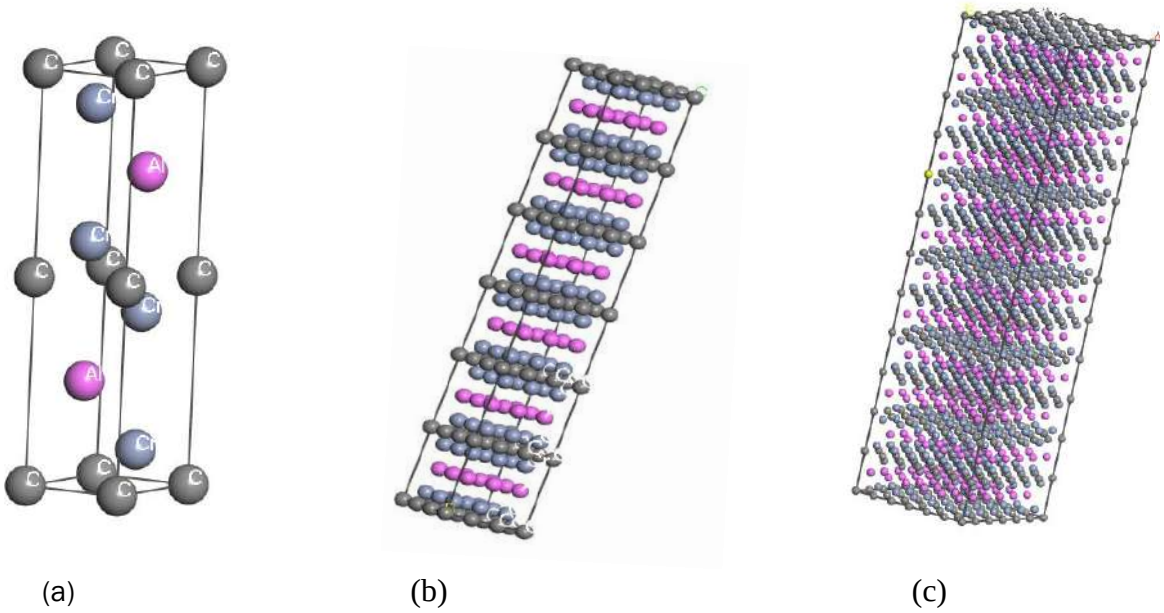
(b)

Figure III-13 : (a) construction de la supercellule, (b) modification des dimensions de la cellule.

III.5 Effet de la variation de la pression sur les propriétés élastiques du Cr_2AlC :

Le code CASTEP exploite l'aspect cristallin et périodique de la structure du matériau phase MAX. Cette structure peut être représenté par une supercellule comprenant 1 ou plusieurs mailles. Plus le nombre de mailles dans la supercellule est important plus on se rapproche de la structure du matériau, cependant des puissances du microprocesseur et des temps de calcul sont nécessaires. Dans ce travail, nous nous somme limiter à 3 supercellules comprenant 1, 3 et 6 mailles élémentaires dans toutes les directions.

Ainsi, comme première étape de nos calculs, on a opté pour trois supercellules, SC1 (une seule maille élémentaire dans les trois directions), SC2 (avec trois mailles élémentaires dans les trois directions) et SC3 (avec six mailles élémentaires dans les trois directions) voir *Figure III-14*.



(a) (b) (c)

Figure III-14 : Modèle de supercellule employé dans les calculs des propriétés structurales et élastiques. A) Maille 1*1*1, b) maile 3*3*3, c) maille 6*6*6.

III.5.1 Variation des propriétés structurales :

III.5.1.1 Comportement des constantes du réseau lors de la compression de la supercellule SC1 :

L'optimisation géométrique de la supercellule SC1 sous des pressions croissantes, donne les paramètres de maille après sa déformation comme il est illustré dans le 11].

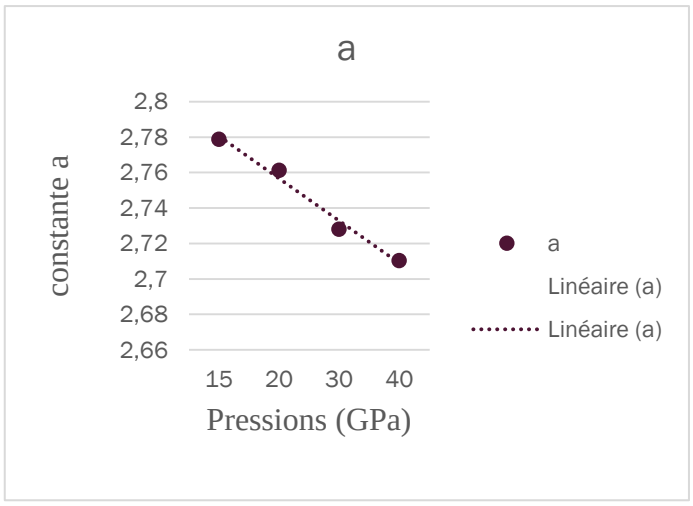
Tableau III-1.

Les résultats de l'optimisation géométrique du Cr_2AlC à 0 GPa et à 0K obtenus par la méthode GGA-PBE sont en bon accord avec celles de la littérature [11].

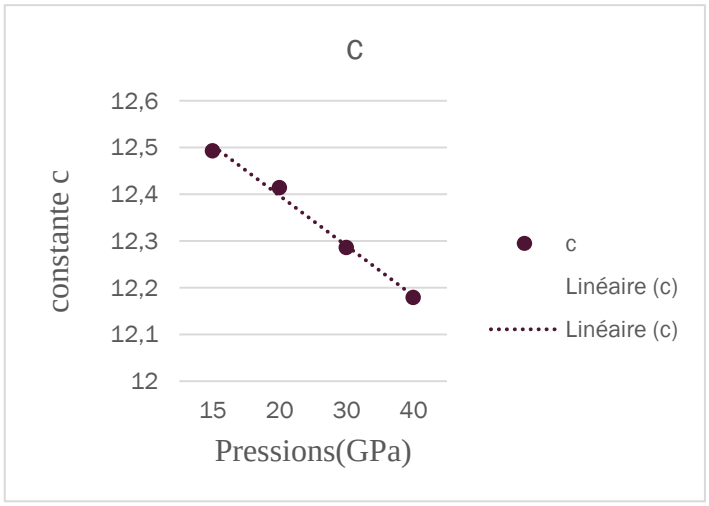
Tableau III-1 : évolution des paramètres de maille de la structure Cr_2AlC en fonction de la pression.

Pression (GPa) / Paramètres de maille	0	15	20	30	40
a	2,843004	2,778853	2,761188	2,72808034	2,710251
c	12,70796	12,493	12,413683	12,285686	12,178779
a/c	0,223718	0,222433	0,222431	0,222054	0,222539
V	88,95315	83,52671	81,9696027	79,182580	77,473539

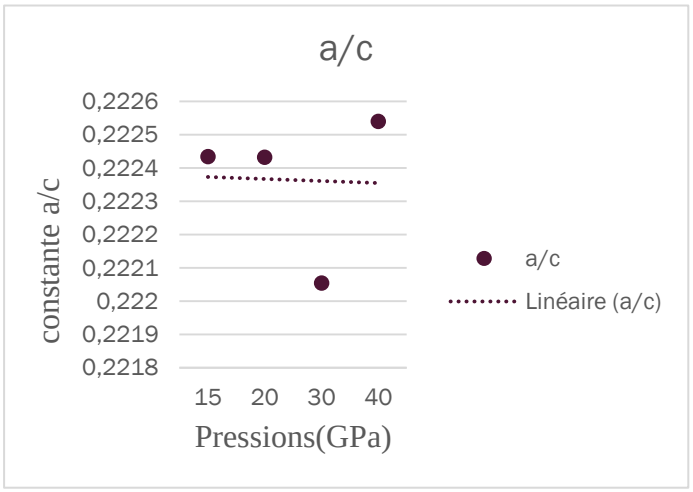
On constate que quel que sera la contrainte appliquée le matériau phase MAX conserve sa structure cristalline hexagonale : constance du rapport a/c de 0,22 donc aucun changement de phase n'est observé dans le domaine de la contrainte appliquée.



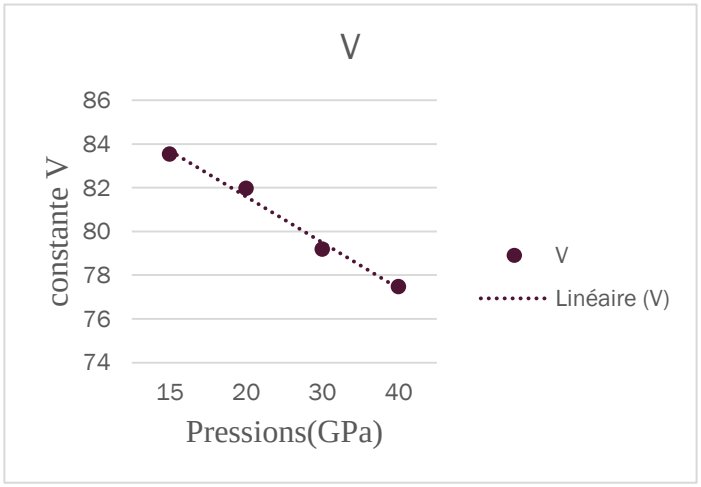
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III-15 : (a), (b) variation des constantes du réseau a et c en fonction de la pression, (c) variation du rapport a/c en fonction de la pression, (c) variation du volume en fonction de la pression pour le C1.

III.5.1.2 Variation des propriétés élastiques :

Afin d'explorer les résultats de nos calculs, nous avons commencé tout d'abord par la vérification des conditions de stabilité de notre structure en fonction de la contrainte appliquée,

Voir les conditions de stabilité mécanique de la structure hexagonale sous pression isotrope (voir paragraphe 2.3 de la partie théorique).

Nous avons vérifié ces conditions pour toutes les contraintes appliquées. Ici on représente un exemple de calcul pour le SC1 à la pression 5GPa.

Tableau *III-2* .

Tableau III-2 : Les tenseurs de contrainte pour SC1.

C_{ij}	C_{i1}	C_{i2}	C_{i3}	C_{i4}	C_{i5}	C_{i6}
C_{1j}	346,17205	44,1955	64,51897	0	0	0
C_{2j}	44,1955	346,17205	64,51897	0	0	0
C_{3j}	64,51897	64,51897	326,2104	0	0	0
C_{4j}	0	0	0	150,1141	0	0
C_{5j}	0	0	0	0	150,1141	0
C_{6j}	0	0	0	0	0	150,98828

$$G = 150{,}1141 - 5 > 0$$

$$G' = 346{,}17205 - 44{,}1955 - 2 * 5 > 0$$

$$K = (326{,}2104 - 5)(346{,}17205 + 44{,}1955) - 2(64{,}51897 + 5)^2 > 0$$

Les conditions de stabilité sont vérifiées ce qui montre la stabilité mécanique de la structure hexagonale du Cr_2AlC et par conséquent les valeurs du calcul peuvent être exploitées.

III.5.2 Etude de la variation des tenseurs d'élasticités du SC1 :

À partir d'un calcul DFT-GGA sur SC1, nous avons rassemblé les valeurs des 5 constantes élastiques indépendantes dans le *Tableau III-3* **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

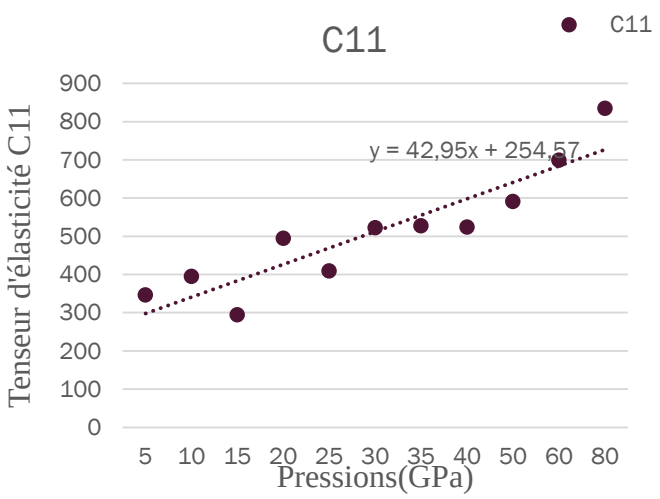
Sachons que la constante élastique C_{11} et C_{33}représente la rigidité du matériau lorsqu'une contrainte unidirectionnelle est appliquée le long des directions principales. La constante C_{44} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan parallèle à x suivant la direction de y [11].

Tableau III-3 Valeurs des tenseurs de contrainte pour SC1.

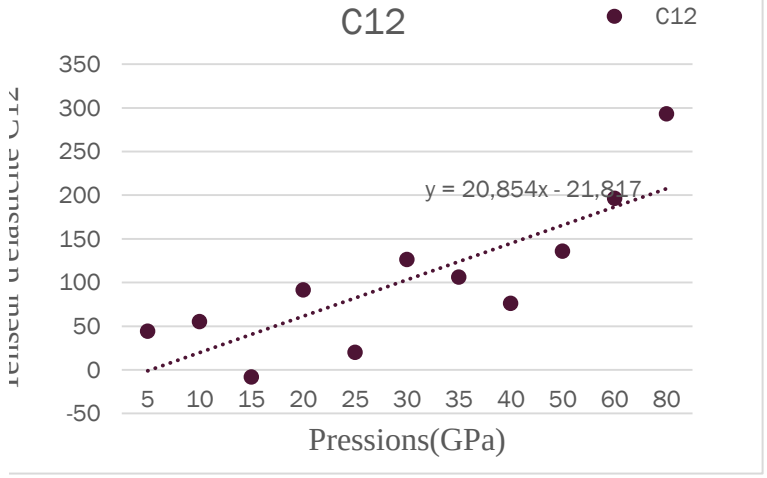
Constants élastiques(GPa) / Pressions (GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
5	346,17205	44,1955	64,51897	326,2104	150,1141
10	394,99325	55,34855	134,38178	467,20395	177,51515
15	293,81475	-8,07675	121,65827	441,76895	149,6527
20	494,25065	91,352	134,38178	486,6533	215,57695
25	409,0991	20,1379	183,52462	531,76895	231,9844
30	522,08255	126,44815	185,50185	513,6158	234,8488
35	526,99745	106,03475	189,94312	517,17	245,4946
40	523,4765	76,00555	205,93473	585,20205	269,34715
50	590,5074	135,74015	173,83458	486,94155	277,4976
60	698,92185	196,2203	274,02725	680,1245	300,3191
80	834,6491	292,9493	381,0996	779,05175	329,69055

En général, on constate que les valeurs des constantes C_{ij} augmentent linéairement en fonction de la pression.

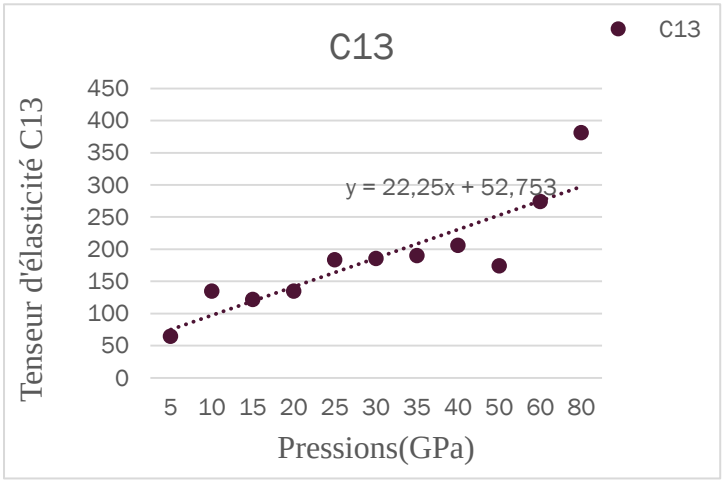
Les valeurs du C_{44} augmentent linéairement mais avec une faible pente comparée à C_{11}, C_{12}, C_{13} et C_{33}, il possède la sensibilité la plus faible.



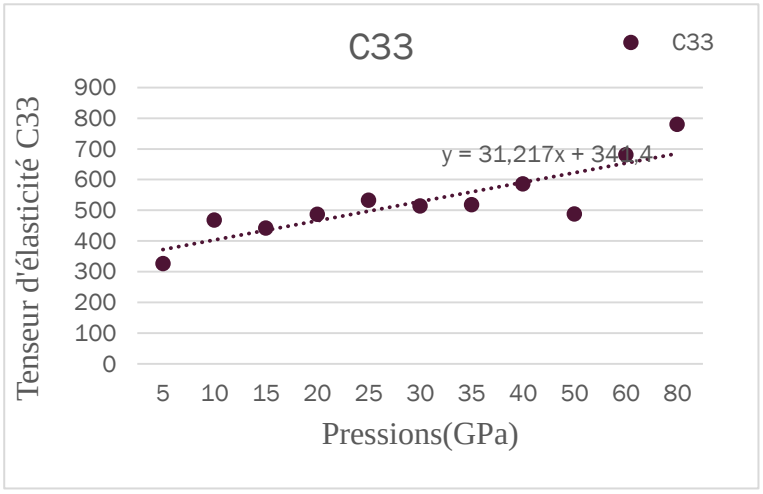
(a)



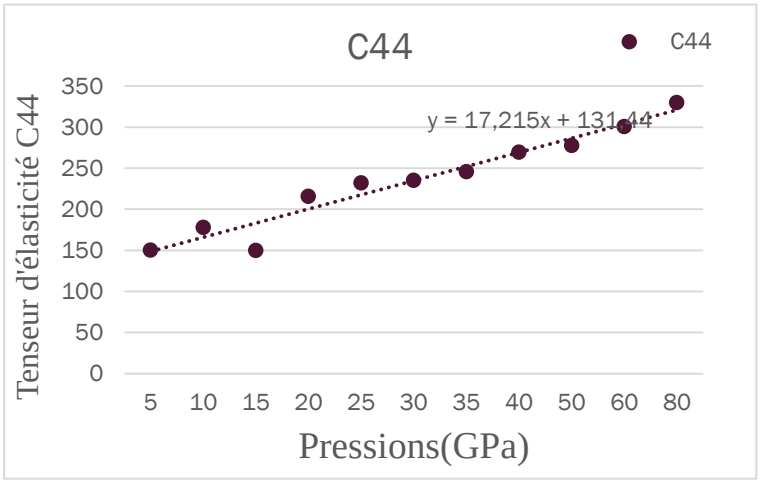
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure III-16 : Évolution des constantes élastiques en fonction de la pression pour SC1 à différentes pressions.(e)

Figure III-16, on remarque que plus on applique une grande pression, plus les tenseurs de contrainte prennent des valeurs plus élevées.

Le Cr_2AlC est caractérisé par une grande valeur de C_{11} et $C_{33\ par}$ rapport à $C_{12,}$ C13 $_{et}$ C_{44}, signifiant qu'il est plus résistant à la compression dans la direction de x et y et z : plus résistant au changement de longueur/volume que de forme. Les plus grandes valeurs de C_{11} et C_{33} reflètent la dureté de la liaison qui se trouve selon les directions principales (x, y et z).

La composante C_{33} est plus petite que $C_{11,}$ ce qui implique que la force de liaison le long de la direction x et y est plus grande que celle de la liaison le long de la direction z. Par conséquent la structure est plus compressible le long de cette direction z [11].

III.5.3 Effet de la variation de la pression sur les propriétés élastique Cr2AlC de SC1 :

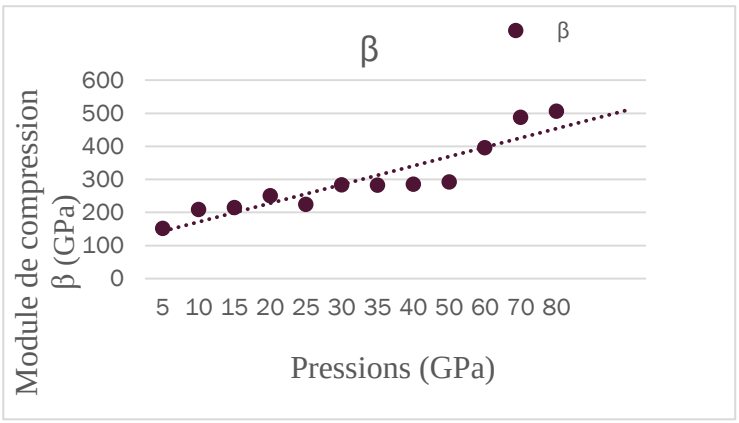
À partir des valeurs des tenseurs de contraintes calculées par CASTEP, plusieurs propriétés élastiques du cristal Cr2AlC, y compris les modules de cisaillement et de compression (β, G) sont calculés automatiquement pas le code CASTEP. Cependant, le coefficient de Poisson ϑ et le module de Young sont calculés l'aide de l'approximations de Hill selon :$E = \frac{9\beta G}{3\beta+G}$ Et $= \frac{3\beta-2G}{2(3\beta+G)}$.

Les valeurs obtenues de ces propriétés sont collectées dans le Tableau III 4.

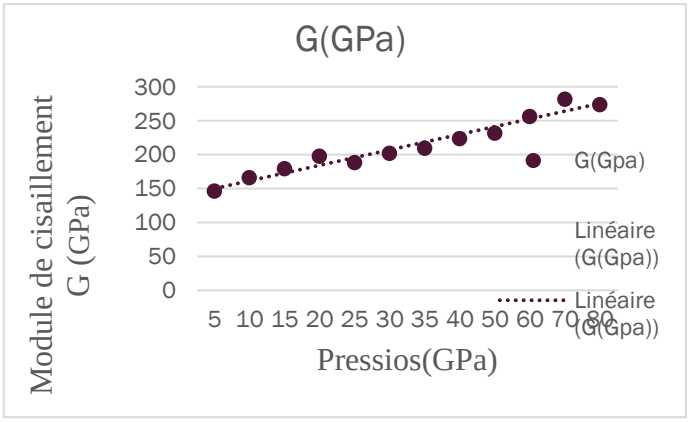
Tableau III 4 : comportement des propriétés élastiques à la compression pour SC1.

Propriétés élastiques / Les pressions (GPa)	β(GPa)	G(GPa)	ϑ	E(GPa)
5	151,66902	146,36558	0,13492125	332,226815
10	208,71278	166,0086	0,18564809	393,655561
15	213,96409	179,39437	0,17235367	420,627295
20	249,98703	197,74136	0,18701987	469,445845
25	224,05385	188,1662	0,17192817	441,034541
30	283,32711	201,83264	0,21216492	489,308891
35	281,88446	209,23944	0,20247294	503,209529
40	285,45365	223,55311	0,18948486	531,82608
50	292,27877	231,39138	0,18680888	549,23469
60	395,94601	255,91198	0,23411743	631,650868
70	487,77919	281,34998	0,25810857	707,937641
80	506,41494	273,73361	0,27099534	695,828286

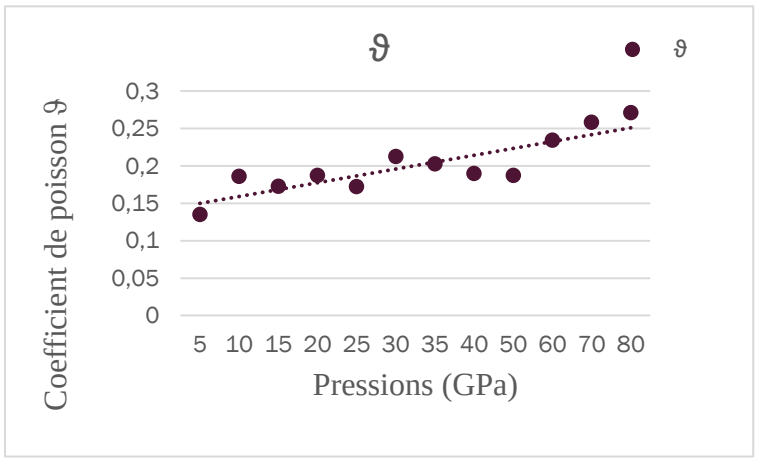
Pour élucider l'évolution de ces propriétés nous les avons tracés sur la Figure III-17



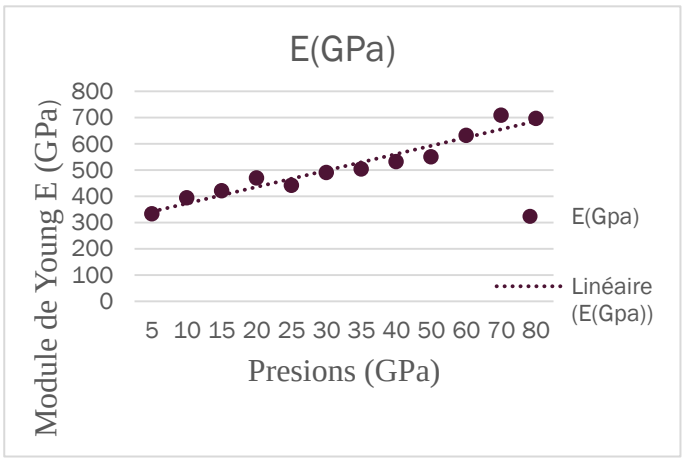
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III-17 : Représentation graphique de la variation des propriétés élastique en fonction de la pression pour le SC1.

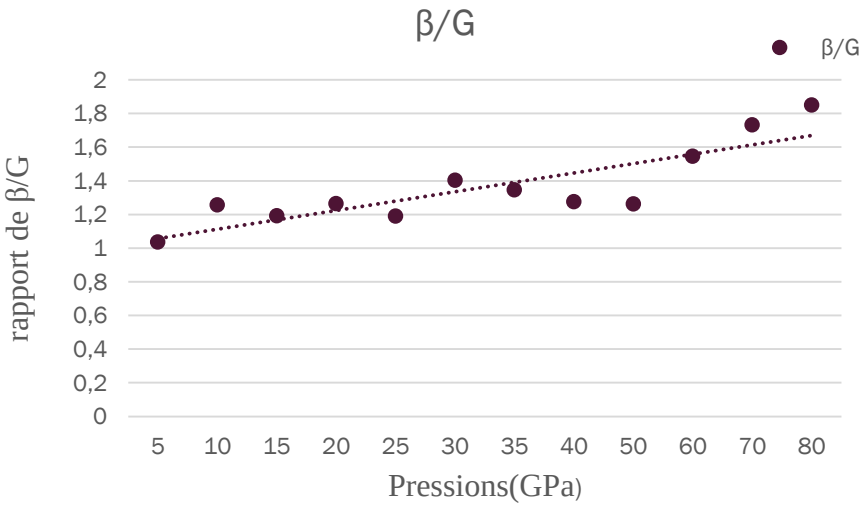
Le module de compression β est plus élevé en valeur comparé au module de cisaillement G. Par conséquent, le matériau étudié est plus résistif au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement).

Le module de Young décrit la déformation du matériau dans la direction d'application d'une contrainte mécanique uniaxiale.

Dans notre cas le module de Young E augmente linéairement en fonction de la pression, et ces valeurs sont relativement importantes, plus sa valeur est importante plus le matériau est difficile à déformer uniaxialement.

Concernant la variation du coefficient de poisson qui mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, il augmente en fonction de la pression et comme les valeurs sont inférieur 0.33 (limite des matériaux métalliques) et supérieur à 0.1 (limite de matériaux covalents) on peut conclure l'existence la présence d'une mixture entre liaisons covalente, ionique et métallique.

III.5.4 Etude de la ductilité du cristal Cr_2AlC pour SC1 :



La variation de du rapport β/G avec la pression est représenté sur la Figure *1-18*,

Figure III-18 : Représentation du rapport β/G.

Selon la Figure *III-18* les valeurs du rapport β/G augmente d'une manière quasi linéaire avec la pression et deviennent supérieures à la valeur limite de Pugh (β/G = 1.75) [12] à partir de de 70 GPa qui distingue entre les matériaux fragiles et les matériaux malléables. Donc ce matériau fragile à basse pression devient malléable à haute pression.

III.6 Effet de la taille de la supercellule sur les propriétés du matériau phase MAX Cr_2AlC :

Cette étude est effectuée à pression constante 5GPa pour le Cr_2AlC afin de comprendre le changement des propriétés mécaniques lors de l'augmentation des dimensions de la cellule.

III.6.1 Effet de la taille de la supercellule sur les tenseurs d'élasticités lors de la compression :

Tableau III-5 valeurs de tenseurs d'élasticités pour la supercellule SC2.

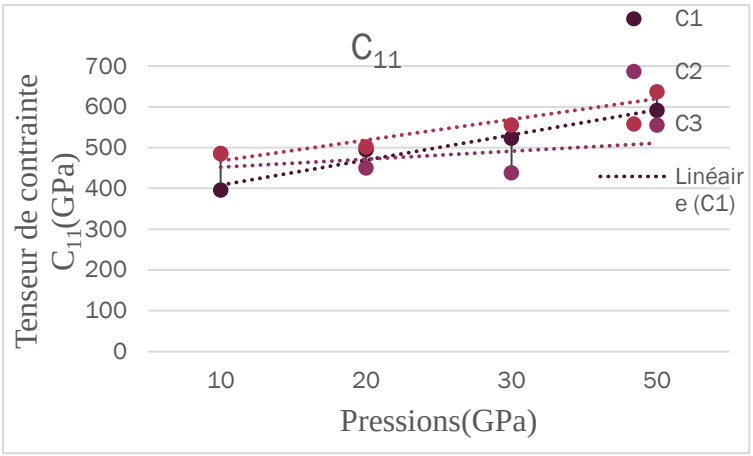
Tenseurs de contrainte(GPa) Pressions (GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
5	390.42670	69.72215	94.67527	383.68565	153,21195
10	484,60765	140,5791	130,34933	417,77965	164,1279
15	476,7518	117,57715	203,38	548,8471	180,78125
20	449,36345	48,06415	174,17923	546,248	214,2934
25	489,61475	85,2178	198,45238	562,287	214,7092
30	437,4468	42,1508	156,4181	508,8842	235,38425
40	598,65995	159,32225	227,118	578,07745	243,96155
50	554,23565	113,9766	253,08977	617,70025	253,87775

Tableau III-*6*Valeurs de tenseurs de contrainte pour le SC3

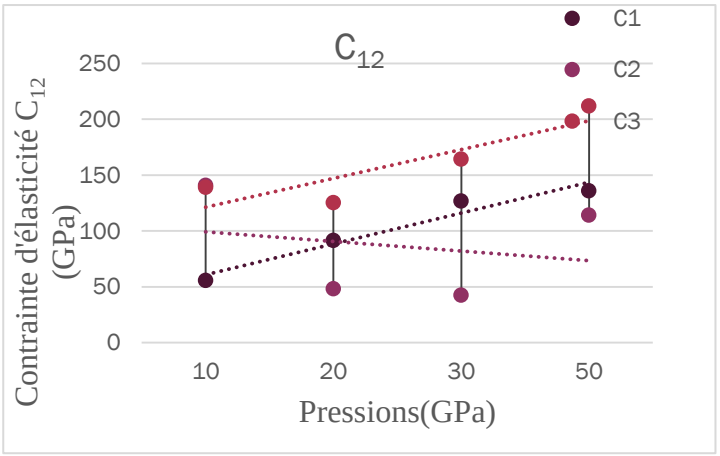
Tenseurs de contrainte(GPa) Pressions (GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
10	484,985	138,9207	98,83118	369,6392	173,15905
20	501,16115	125,0012	158,19988	490,65305	188,34175
30	554,53595	164,2565	241,20845	570,0019	206,0815
50	636,4824	211,6562	313,28852	692,13745	240,53715

.

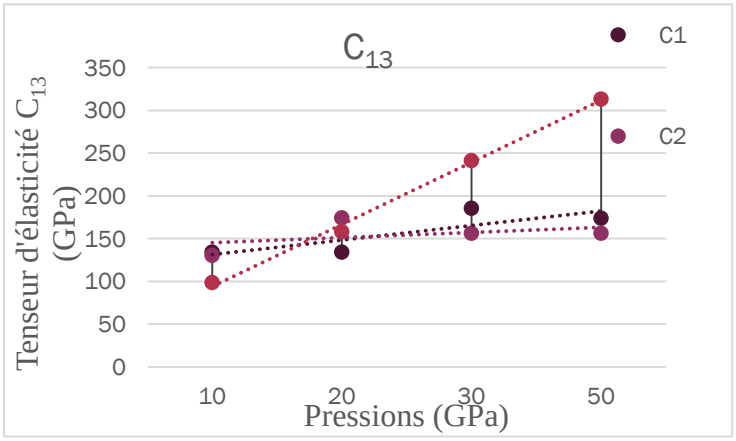
Nous avons rassemblé les tenseurs de contraintes pour les trois supercellules dans la *Figure III-19*.



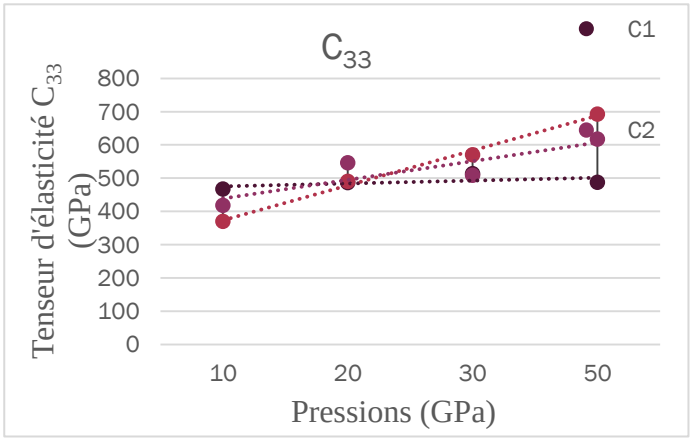
(a)



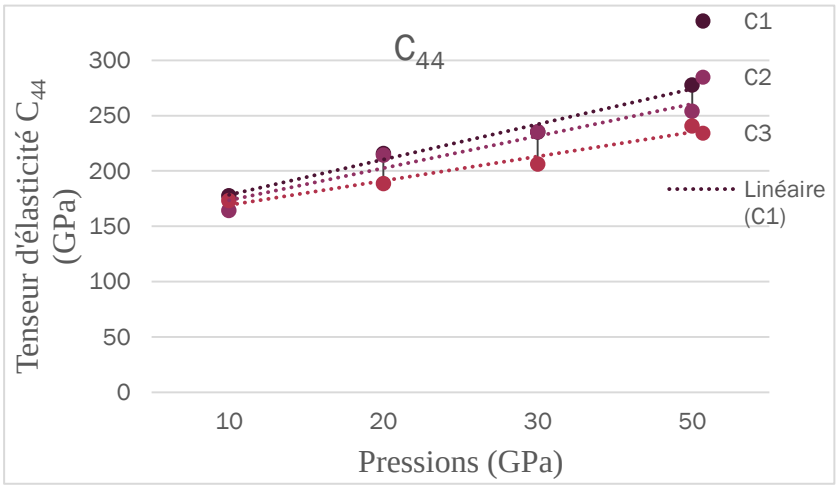
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure III-19 : Représentations des tenseurs d'élasticité pour les trois supercellules.

Les valeurs des tenseurs d'élasticités augmentent d'une manière linéaire, L'augmentation est plus prononcée pour la SC3, ce qui indique que plus la cellule est grande, le matériau possède une plus grande résistance à la déformation dans l'axe x et y.

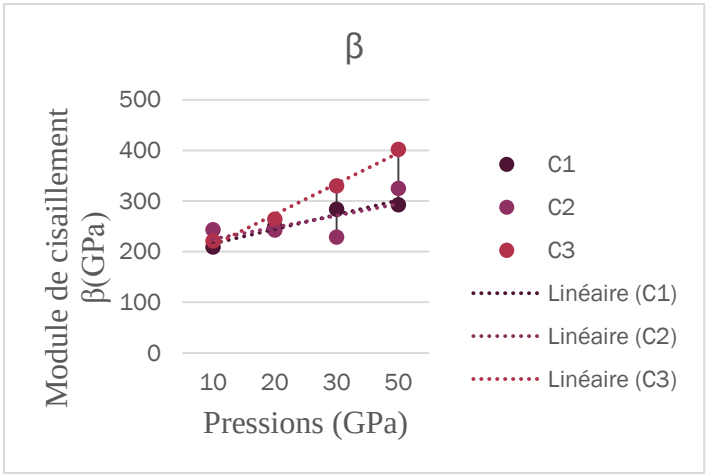
III.6.2 Effet de la taille de la supercellule sur les propriétés élastiques à la compression :

Tableau III-7 Variation des propriétés élastique en fonction du changement de la pression pour SC2.

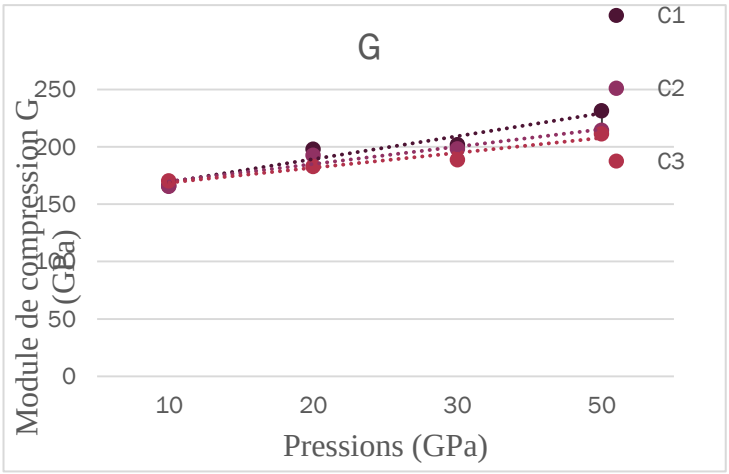
Propriétés élastiques / Pressions (Gpa)	β(Gpa)	G(Gpa)	ϑ	E(Gpa)
5	199,00	155,55099	0,18995582	370,197611
10	242,58102	165,56424	0,22199224	404,636434
15	280,2939	172,376	0,24481911	429,153878
20	242,46063	192,68104	0,18586762	456,988412
25	273,35832	193,7463	0,21334252	470,161247
30	228,24317	198,14959	0,16334645	461,033243
40	333,36637	216,88632	0,23267595	534,701099
50	324,4932	214,20946	0,2294627	526,725083

Tableau III-8 Variation des propriétés élastique en fonction du changement de la pression pour SC3.

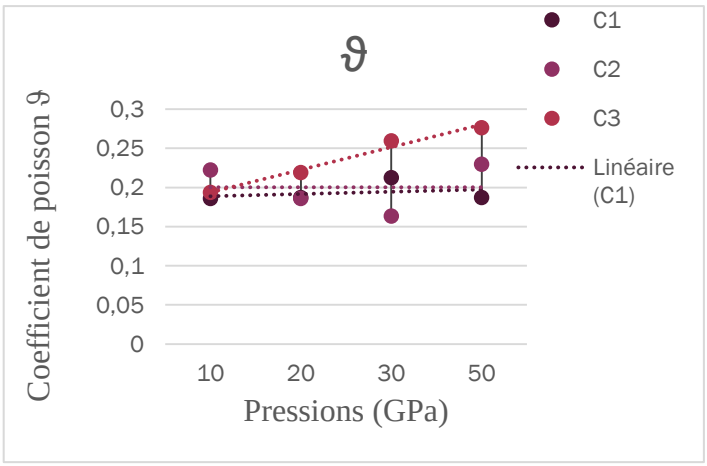
Propriétés élastiques Les pressions (Gpa)	β(Gpa)	G(Gpa)	ϑ	E(Gpa)
10	220,865	170,21	0,19343	406,267
20	263,917	182,732	0,21872	445,399
30	329,207	188,745	0,25933	475,384
50	401,811	211,323	0,27626	539,406



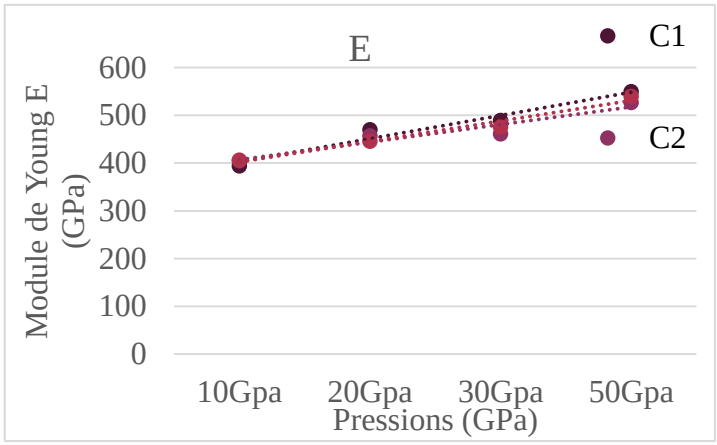
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III-20 : représentation des propriétés élastiquées en fonction de la pression des trois supercellules.

La taille de la cellule n'influence pas sur modules d élastiques β, G et E du matériau, mais pour le coefficient de poisson ϑ on remarque que la courbe de la supercellule SC3 est au-dessus des autres supercellules. De là on peut conclure que le matériau phase MAX est plus ductile si la cellule est grande.

IV CONCLUSION GENERALE :

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la compression sur les propriétés élastiques des matériaux solides, car ils ont une signification considérable en science et en technologie. Elles décrivent le comportement mécanique des matériaux et leur étude est importante dans plusieurs domaines, ainsi que l'effet de l'augmentation de la taille de la supercellule. Et pour arriver à concrétiser notre objectif, nous avons utilisé les méthodes de calculs Ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT ». Les valeurs des constantes élastiques communiquent des informations importantes au sujet de l'anisotropie, des liaisons interatomiques et la stabilité structurelle.

Dans la première partie consacrée à l'étude des matériaux phases MAX et aux propriétés structurales, c'est-à-dire la détermination du paramètre de maille et du module de compression, nous avons noté une bonne concordance de nos résultats avec les données expérimentales et théoriques antérieures.

La particularité des Phases MAX est que ces matériaux possèdent des liaisons M-X (métal covalent ionique) plus fortes que les liaisons M-A, on remarque que ce sont leurs dislocations et comment ils s'assemblent qui fait leurs particularités et leurs propriétés, de sorte à faire de ces derniers des matériaux à faible dureté, mais a grande rigidité.

Nous avons calculé par l'approche *ab initio* les propriétés élastiques du Cr_2AlC, décrites par les cinque constantes de rigidité indépendantes C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}.

Les valeurs de C_{11} C_{33} sont toujours supérieures à celles de C_{44} et supérieur encore de $C_{12,}$ $C_{13.}$ ce qui signifie qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement.

On peut conclure que le matériau étudié Cr_2AlC est un matériau céramique à caractère métallique (lors de l'augmentation de la cellule).

Référence bibliographique :

[1] Barsoum, Michel W.Radovic, Miladin, Elastic And Mechanical Properties Of The Max Phases, Annual Review Of Materials Research, 41(2011) 195-227.

[2] Alkazaz, Malaz, Synthèse De Films Minces De Phases Max Par Recuit Thermique – Application A La Formation De Contacts Ohmiques Sur Sic, L'université De Poitiers, 2014.

[3] Gonzalez-Julian, Jesus, Processing Of Max Phases: From Synthesis To Applications, Journal Of The American Ceramic Society, 104(2021) 659-690.

[4] Jacquot, B, Propriétés Mécaniques Des Biomatériaux Utilisés En Odontologie, Société Francophone De Biomatériaux Dentaires, (2010).

[5]Magné, Damien, Damien Magne Synthèse Et Structure Electronique De Phases Max Et Mxènes, L'université De Poitiers, 2016.

[6] Lei, Jin Cheng,Zhang, Xu,Zhou, Zhen, Recent Advances In Mxene: Preparation, Properties, And Applications, Frontiers Of Physics, 10(2015) 276-286.

[7] Tunesi, Mawada Mohammed,Soomro, Razium Ali,Han, Xi,Zhu, Qizhen,Wei, Yi,Xu, Bin, Application Of Mxenes In Environmental Remediation Technologies, Nano Convergence, 8(2021).

[8] Lachenani Hanane, Adsorption Et Condensation De Gaz Dans Le Silicium Poreux, Blida, Universite Sciences, Faculté, Mars 2020.

[9] Kassali, K, Contribution A L ' Etude Des Propriétés Elastiques Des Phases M 2 Alc (M = Ti , V , Cr , Nb , Et Ta), Université Ferhat Abbas–Setif,(2007).

[10] Bai, Yuelei, Srikanth, Narasimalu ,Chua, Chee Kai,Zhou, Kun, Density Functional Theory Study Of M N+1 Ax N Phases: A Review, Critical Reviews In Solid State And Materials Sciences, 44(2019) 56-107.

[11] BOUCHERIT Fatma Zohra,TEFFAT Ahlem, Etude des propriétés structurales, électroniques et élastiques du silicium poreux, comparaison avec le silicium massif,UNIVERSITÉ DE MÉDÉA,2020.

[12]M.Radjia,N.Guechi,D.Maouche,An ab initio study of structural,elastic and electronic propreties of hexagonal MAuGe (M=Lu,Sc),condensed matter physics,2021.

ملخص :

تم إجراء دراسة نظرية للخصائص الهيكلية والمرنة باستخدام نهج ab initio لنظرية دالية الكثافة الوظيفية (DFT) استنادًا إلى تقريب شبه الكمونات (PP)والموجات المستوية (PW) على مادة .MAX Cr2AlC تم فحص تأثير التبادل والارتباط باستخدام تقريب التدرج Perdew-Burke-Ernzerhof المعمم (GGA-PBE) ، باستخدام كود CASTEP المتضمن في برنامج .Accelrys Materials Studio يُظهر التحسين الهندسي الذي تم إجراؤه باستخدام نموذج supercellوتطبيق ضغوط مختلفة على الهيكل انخفاضًا في معلمات الشبكة / الحجم مع بنية سداسية ثابتة لـ .Cr2AlC أظهر حساب الثوابت والخصائص المرنة عند ضغوط تتراوح من 0 إلى 80 GPaأن القيم التي تم الحصول عليها موجبة وتتحقق من حالة الاستقرار الميكانيكي للبنية السداسية لـ .Cr2AlC تم الحصول على قيم عالية لمعامل Young تظهر صلابة عالية لجميع أحجام الخلايا الفائقة التي تمت دراستها . تشير قيم نسبة Poisson ϑ لمادة الطور MAX Cr2AlC التي تم الحصول عليها إلى قيم أقل من 3/1 ، مما يدل على مزيج من الطابع الأيوني التساهمي والمعدني . كشفت دراسة β / G ليونة بعد Pugh أنه عند الضغط المنخفض تكون المادة هشة ولكن عند

Résumé :

Une étude théorique des propriétés structurales, et élastiques en utilisant une approche *ab initio,* de la théorie fonctionnelle de la densité électronique (DFT) basée sur les approximations des pseudo-potentiels (PP) et des ondes planes (PW) a été réalisée sur un matériau phase MAX Cr_2AlC. L'effet d'échange et de corrélation a été examiné en utilisant l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), à l'aide du code CASTEP inclus dans le logiciel Accelrys Materials Studio.

L'optimisation géométrique réalisée en utilisant le modèle supercellule et en appliquant différentes pressions à la structure montre une diminution des paramètres de maille/volume avec une constance de la structure hexagonale de Cr_2AlC.

Un calcul des constantes et des propriétés élastiques à des pressions allons de 0 à 80GPa a montré que les valeurs obtenues sont positives et vérifient la condition de stabilité mécanique de la structure hexagonale de Cr_2AlC. Des valeurs élevées du module de Young ont été obtenues montrant une rigidité élevée pour toutes les tailles de supercellules étudiées. Les valeurs du coefficient de poisson ϑ indiquent des valeurs inférieures à 1/3, montrant une mixture de caractère ionique covalent et métallique. L'étude de la ductilité β/G révélée d'après Pugh qu'à faible pression le matériau est fragile cependant pour des pressions supérieures à 70 il devient malléable.

Abstruct:

A theoretical study of the structural and elastic properties using an ab initio approach of the functional theory of density (DFT) based on approximations of pseudo-potentials (PP) and plane waves (PW) was carried out on a MAX phase material Cr2AlC. The exchange and correlation effect were examined using the generalized Perdew-Burke-Ernzerhof gradient approximation (GGA-PBE), using the CASTEP code included in the Accelrys Materials Studio software. The geometric optimization performed using the supercell model and applying different pressures to the structure shows a decrease in lattice / volume parameters with constant hexagonal structure of Cr2AlC. Calculation of the constants and elastic properties at pressures ranging from 0 to 80 GPa showed that the values obtained are positive and verify the condition of mechanical stability of the hexagonal structure of Cr2AlC. High values of Young's modulus were obtained showing high rigidity for all sizes of supercells studied. The values of the Poisson's ratio ϑ obtained, indicate values less than 1/3, showing a mixture of covalent ionic and metallic character. The β / G ductility study revealed after Pugh

that at low pressure the material is brittle, however, at pressures above 70 it becomes malleable.